

博士学位論文

自動車用 Cu ゼオライト系  $\text{NH}_3\text{-NO}_x$   
選択還元触媒における  $\text{NO}_x$  浄化の  
反応解析とモデリング

Reaction Analysis and Modeling on  $\text{NO}_x$  Purification by  
Selective Catalytic Reduction with  $\text{NH}_3$  in Cu/Zeolite  
Catalysts for Automotive Applications

2020 年 2 月

塚本 佳久  
Yoshihisa TSUKAMOTO

博士学位論文

自動車用 Cu ゼオライト系  $\text{NH}_3\text{-NO}_x$   
選択還元触媒における  $\text{NO}_x$  浄化の  
反応解析とモデリング

Reaction Analysis and Modeling on  $\text{NO}_x$  Purification by  
Selective Catalytic Reduction with  $\text{NH}_3$  in Cu/Zeolite  
Catalysts for Automotive Applications

2020 年 2 月

早稲田大学大学院 創造理工学研究科  
総合機械工学専攻 熱エネルギー反応工学研究

塚本 佳久  
Yoshihisa TSUKAMOTO



# 目次

第1章 序 論	1
1.1 研究背景	1
1.1.1 自動車の歴史と取り巻く環境	1
1.1.2 地球温暖化問題と自動車用パワートレイン	1
1.1.3 地球環境問題に対する内燃機関技術の進化	6
1.1.4 自動車排出ガス規制の動向	8
1.1.5 排出ガス後処理技術の進化	12
1.1.6 $\text{NH}_3$ - $\text{NO}_x$ 選択還元技術の開発状況	19
1.2 先行研究	22
1.2.1 $\text{NH}_3$ - $\text{NO}_x$ 選択還元触媒技術	22
1.2.2 $\text{NH}_3$ - $\text{NO}_x$ 選択還元触媒の反応メカニズム	26
1.2.3 $\text{NH}_3$ - $\text{NO}_x$ 選択還元触媒のモデリング	30
1.3 本研究の目的	33
1.3.1 Cu ゼオライト系 SCR 触媒における $\text{NO}_x$ 浄化現象解析	34
1.3.2 Cu ゼオライト系 SCR 触媒における副反応現象解析	34
1.3.3 Cu ゼオライト系 SCR 触媒の反応のモデリング	34
1.4 本論文の構成	36
第2章 吸着 $\text{NH}_3$ による $\text{NO}_x$ 浄化反応のメカニズム解析	39
2.1 まえがき	39
2.2 実験手法	40
2.2.1 供試触媒諸元	40
2.2.2 モデルガス試験装置	41
2.2.3 吸着 $\text{NH}_3$ による $\text{NO}_x$ 浄化反応性解析試験方法	44
2.3 実験結果及び考察	45
2.3.1 Cu ゼオライト触媒内の $\text{NH}_3$ 吸着点の解析	45
2.3.2 Cu レドックスによる $\text{NO}_x$ 浄化反応メカニズムの検証	47
2.3.3 実際の排出ガス条件での吸着 $\text{NH}_3$ の反応性解析	50
2.3.4 二価 Cu 以外のサイトに吸着した $\text{NH}_3$ の反応経路解析	54
2.3.5 吸着 $\text{NH}_3$ による $\text{NO}_x$ 浄化反応時の Brønsted 酸点と Cu の反応点の相互作用	59
2.3.6 ゼオライトの種類による影響	62
2.4 まとめ	63

### 第3章 NO<sub>x</sub> 浄化反応性への温度影響の解析 -----65

3.1 まえがき -----	65
3.2 実験手法 -----	66
3.2.1 供試触媒諸元 -----	66
3.2.2 触媒反応性解析試験方法及び実験条件 -----	67
3.3 実験結果及び考察 -----	70
3.3.1 基本特性 -----	70
3.3.2 Standard-SCR 条件における NO <sub>x</sub> 浄化反応の解析 -----	73
3.3.3 Fast-SCR 条件における NO <sub>x</sub> 浄化反応の解析 -----	85
3.3.4 NO <sub>2</sub> -SCR 条件における NO <sub>x</sub> 浄化反応の解析 -----	98
3.4 まとめ -----	103

### 第4章 低温域での副反応(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 生成)のメカニズム解析 -----106

4.1 まえがき -----	106
4.2 実験手法 -----	107
4.2.1 供試触媒諸元 -----	107
4.2.2 触媒反応性解析試験方法及び実験条件 -----	108
4.3 実験結果及び考察 -----	111
4.3.1 吸着 NH <sub>3</sub> による NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> の生成解析 -----	111
4.3.2 供給 NH <sub>3</sub> による NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 生成解析 -----	116
4.4 まとめ -----	120

### 第5章 高温域での副反応(NH<sub>3</sub> 酸化)のメカニズム解析 -----122

5.1 まえがき -----	122
5.2 実験手法 -----	122
5.2.1 供試触媒諸元 -----	122
5.2.2 X 線吸収微細構造解析 (X-ray Absorption Fine Structure: XAFS) -----	124
5.2.3 赤外拡散反射分光法 (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy: DRIFTS) -----	126
5.2.4 TPD-MS (Temperature Programmed Desorption-Mass Spectrometry) 法 -----	128
5.2.5 NH <sub>3</sub> 酸化反応解析の実験条件及び試験方法 -----	129
5.3 実験結果及び考察 -----	130
5.3.1 Cu-Chabazite 触媒の NH <sub>3</sub> 酸化反応特性 -----	130
5.3.2 触媒内 Cu の NH <sub>3</sub> 酸化への影響解析 -----	134
5.3.3 Brønsted 酸点の NH <sub>3</sub> 酸化への影響解析 -----	141
5.4 まとめ -----	145

第6章 詳細反応メカニズムを考慮した Cu ゼオライト触媒内反応のモデル化の検討-----	147
6.1 まえがき-----	147
6.2 数値計算手法及びモデル同定方法-----	148
6.3 反応のモデル化及び効果検証-----	155
6.3.1 詳細反応メカニズムを考慮した Cu ゼオライト系 SCR 触媒のモデル化-----	155
6.3.2 温度影響を考慮した反応のモデル化-----	172
6.3.3 構築反応モデルの検証-----	177
6.4 まとめ-----	181
第7章 結論及び今後の研究の展開-----	184
7.1 結論-----	184
7.2 今後の研究の展開-----	189
参考文献-----	196
謝 辞-----	207
研究業績-----	209

# 第1章 序 論

## 1.1 研究背景

### 1.1.1 自動車の歴史と取り巻く環境

自動車は、産業革命における動力源の発明に端を発した近代工業化の中で誕生し、先人達の知恵と努力のもと目覚ましい進化を遂げてきた。20 世紀初頭に大量生産技術が実現されると、モータリゼーションの進展と共に人の移動と物流を大きく変え、今や社会にとって必要不可欠なモビリティデバイスとなっている。21 世紀の現代においても、新興国を中心にその普及は拡大し続けており、今や世界販売台数は年間 1 億台に迫ろうかという勢いである<sup>(1)</sup>。このような自動車の世界中への普及とそれに伴う世界規模での経済発展は、化石燃料をエネルギー源とする内燃機関技術の進化によって支えられてきたと言っても過言では無く、その果たした役割は大きい。一方、自動車を取り巻く環境は現在大きな変革期を迎えている。第 5 世代移動通信システム(5G)及び人工知能(Artificial Intelligence: AI)技術が自動車にもたらす新しい変革と競争や、先延ばしできない地球環境問題への対応のため、Connectivity(接続性)、Autonomous(自動運転)、Shared(共有サービス)、Electric(電動化)の頭文字をとった『CASE』というキーワードで表される新しい技術分野の開発を強化する動きが非常に強くなってきている<sup>(2)</sup>。特に、地球温暖化や大気汚染に代表される地球環境問題<sup>(3)</sup>への対応は、2012 年に中国にて発表された省エネ・新エネ自動車産業発展計画<sup>(4)</sup>に加え、2015 年のディーゼルゲート問題以降、欧州各国政府から発表された内燃機関自動車販売を禁止する方針も相まって、電動化を急速に進める動きに繋がっている<sup>(5)</sup>。一方で、電動車の製造過程も含めた LCA(Life Cycle Assessment)、世界のエネルギー構成と今後の再生可能エネルギーへの移行問題を考慮すると、電動化は必ずしも CO<sub>2</sub> 排出低減に寄与するわけでは無く、自動車が環境問題に対する責任を果たしていくためには、ハイブリッド自動車の普及と共に内燃機関の燃費及び排出ガス浄化技術を向上させていくことが必要であると考えられる。この節では背景として、自動車の環境問題への対応の中での内燃機関の位置付けとその進化、及び排出ガス規制の動向と後処理技術の進化について述べる。

### 1.1.2 地球温暖化問題と自動車用パワートレイン

地球規模での気候は、太陽活動や地球の公転及び自転の軌道変化による影響を受け、過去に何度も変動を繰り返してきた<sup>(6)</sup>。しかし、20 世紀半ば以降の世界の平均気温は、図 1.1 に示す

ように、こういった自然起源の要因のみでは説明が付かない速度で上昇が続いている<sup>(7)(8)</sup>。気候変動に関する政府間パネル(IPCC)は、第5次評価報告書<sup>(9)</sup>において、この主な要因は人為的要因である可能性が極めて高いとしている。その後も気温の上昇は止まらず、世界気象機関(WMO)によると2015～2019年の世界の平均気温は観測史上最も高い5年間となった<sup>(10)</sup>。

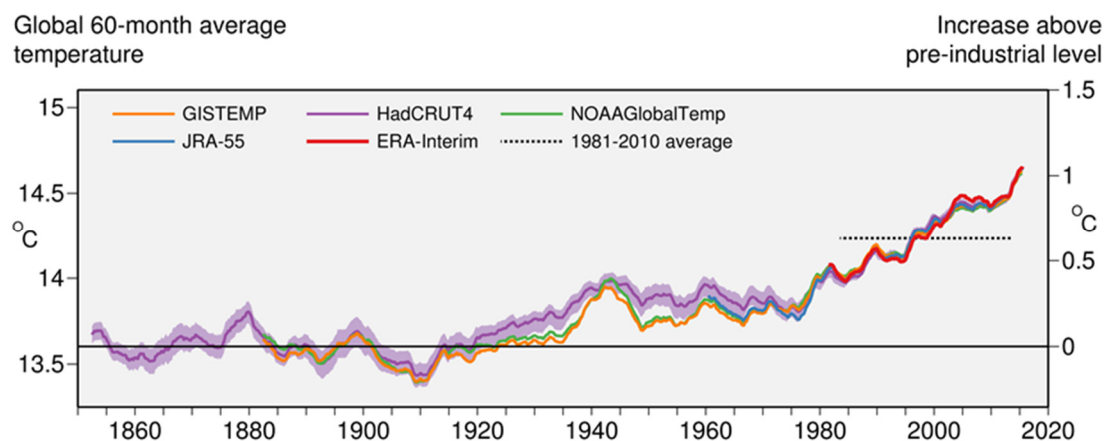


Fig. 1.1 Average of global air temperature <sup>(8)</sup>

地球温暖化は、二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )、メタン( $\text{CH}_4$ )、亜酸化窒素( $\text{N}_2\text{O}$ )等の温室効果ガスが原因であり、その中でも $\text{CO}_2$ による影響が最も大きいとされている<sup>(7)</sup>。20世紀以降、人類は経済活動を拡大させると、先進国を中心にエネルギー消費量が急激に増大した。この間、一次エネルギー源として主に化石燃料が使用され、図1.2に示すように大気中の $\text{CO}_2$ 濃度は大幅に増加した<sup>(10)-(12)</sup>。現在も新興国での経済発展に伴い増加を続けている。

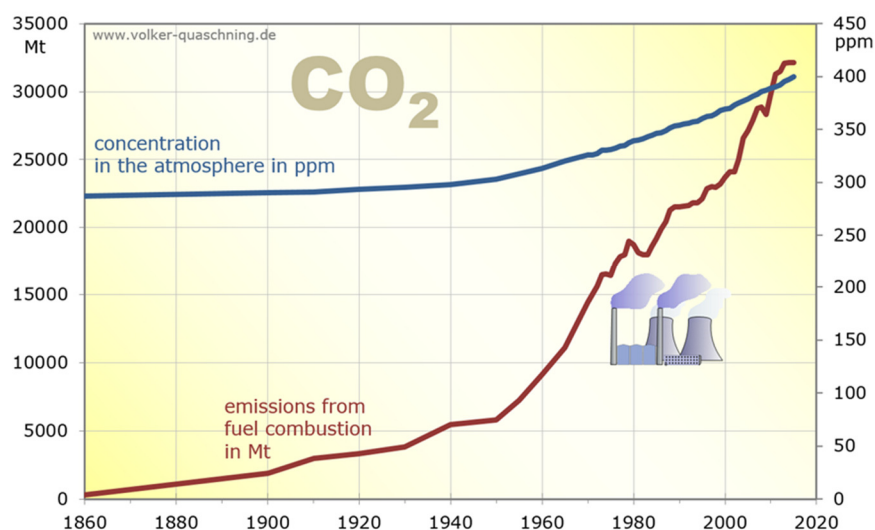


Fig. 1.2 Development of global  $\text{CO}_2$  emissions and  $\text{CO}_2$  concentration in the atmosphere <sup>(11)</sup>

これに対し、2015年にフランス・パリで開催されたCOP21(国連気候変動枠組条約第21回締約国会議)において採択されたパリ協定では、気候変動の深刻な影響を回避するためには温度上昇を産業革命以前と比べ2℃未満に抑えることが必要であるとし、各国に対し非常に厳しいCO<sub>2</sub>削減目標を課している<sup>(13)</sup>。図1.3に世界のCO<sub>2</sub>排出量に占めるセクター毎の排出割合を示す。運輸セクターは20%以上の割合を占めており、その影響度は大きい<sup>(14)</sup>。現時点において、世の中を走行している自動車の殆どは、ガソリンエンジン、ディーゼルエンジンを搭載する内燃機関自動車であり、自動車からの排出CO<sub>2</sub>は主に内燃機関から排出されているといえる。

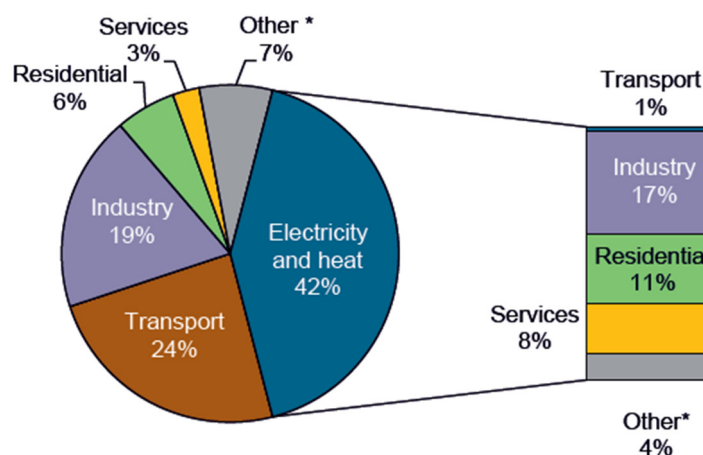
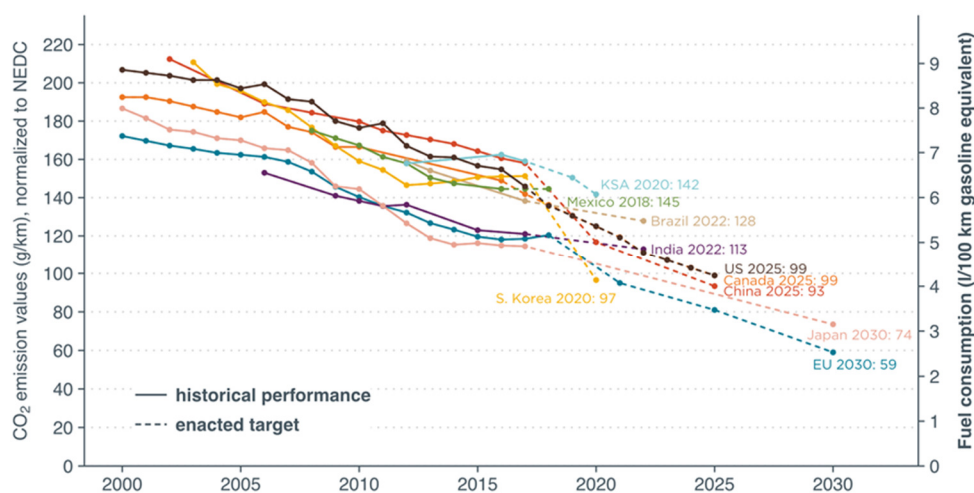
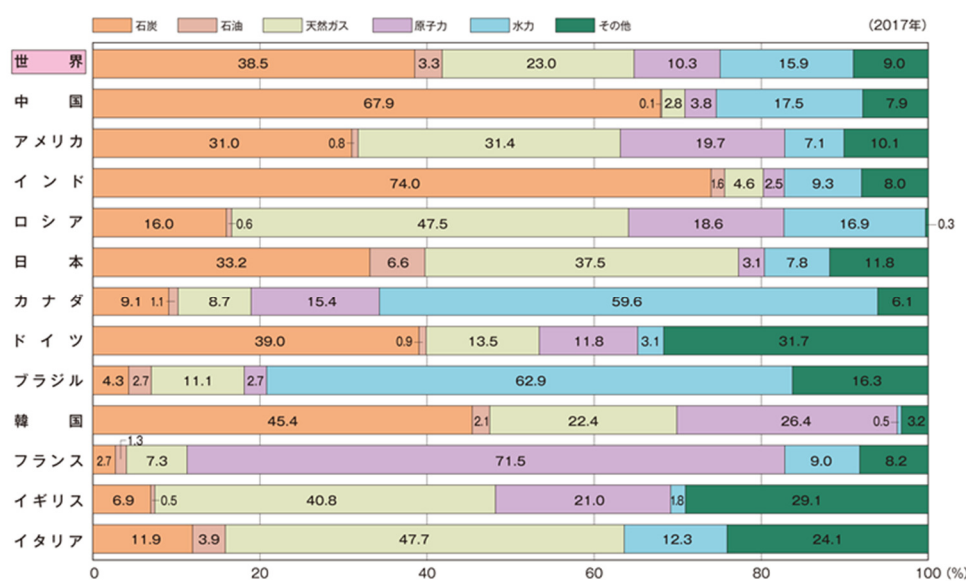


Fig. 1.3 CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion, 2017 <sup>(14)</sup>

一方、自動車用パワートレインの構成は現在多岐に渡っている<sup>(15)</sup>。内燃機関自動車としてガソリンエンジン車、ディーゼルエンジン車の他に天然ガスを燃料とするCNG(Compressed Natural Gas)車及びLPG(Liquefied Natural Gas)車があり、モーター駆動と内燃機関を組み合わせたHybrid Vehicle(HV)も既に広く普及している。更に次世代自動車として、外部充電機能と電池容量を拡大したPlug in HV、内燃機関を搭載しないBattery Electric Vehicle(BEV)、燃料電池を搭載したFuel Cell Vehicle(FCV)も既に実用化されている。近年急速に進歩するこのような自動車の電動化技術は、Tank-to-Wheel(燃料タンクから車輪まで)でのCO<sub>2</sub>排出を直接的に削減する有効な手段であり、走行中のCO<sub>2</sub>排出低減効果が大きい<sup>(16)</sup>。このような背景の中、自動車に対するCO<sub>2</sub>排出規制も世界中で強化される動きとなっている。図1.4に各国における乗用車からのCO<sub>2</sub>排出量のこれまでの推移と将来の目標値を示すが、特に欧州においては乗用車のCO<sub>2</sub>排出量の企業平均目標がNEDC(New European Driving Cycle)換算値で2030年に59g/kmへと大幅に強化されることが合意された<sup>(17)</sup>。この目標達成のためには、電動化は必須であり内燃機関自動車のみでの達成は困難だと考えられている。

Fig. 1.4 Passenger car CO<sub>2</sub> emission and fuel consumption values, normalized to NEDC <sup>(17)</sup>

その一方で、電動化技術は再生可能エネルギーのようなCO<sub>2</sub>排出量の低い発電方式と組み合わせないと、その効果を十分に発揮することが出来ない。図 1.5 は、世界の主要国における電源構成を表しているが、CO<sub>2</sub> 排出量の少ない水力等の再生可能エネルギーや原子力発電にて国全体のエネルギーを賄えるカナダやフランスのような国がある一方で、インド、中国のように CO<sub>2</sub> 排出の多い石炭火力による発電割合が非常に高い国も存在している<sup>(18)</sup>。そのため、Well-to-Wheel (油田から車輪まで)や製品の製造から廃棄までを考慮する LCA 基準で CO<sub>2</sub> 排出量を評価すると、必ずしも電動化が CO<sub>2</sub> 排出低減に寄与するわけではない。

Fig. 1.5 Composition ratio of power generation by power source in major countries <sup>(18)</sup>

一例として、ドイツ自動車連盟 (ADAC) が 2018 年に LCA 基準で試算した自動車 1 台が排出する総 CO<sub>2</sub> 量に関する調査結果を図 1.6 に示す。これによると、100 %再生可能エネルギー由来の電気で充電しない限り、大型車においてはディーゼルエンジン車、中型車においては PHV 車の CO<sub>2</sub> 排出量が最小となり、BEV の効果は小型車に限られる<sup>(19)</sup>。また、その小型車においても BEV での使用が想定され易い走行距離が短い (5 万 km) 場合には、逆に BEV が最も多く CO<sub>2</sub> を排出すると試算されている。このように BEV には、CO<sub>2</sub> 排出量の多い電源により充電した場合、むしろ CO<sub>2</sub> 排出量を増加させてしまうという課題が存在する。この課題は、石炭火力発電の割合が非常に高い中国においても既に指摘されており<sup>(20)</sup>、同様に石炭火力発電の割合が高いインドでも、再生可能エネルギーへの移行を行わない限り、将来的に問題になる可能性が有る。

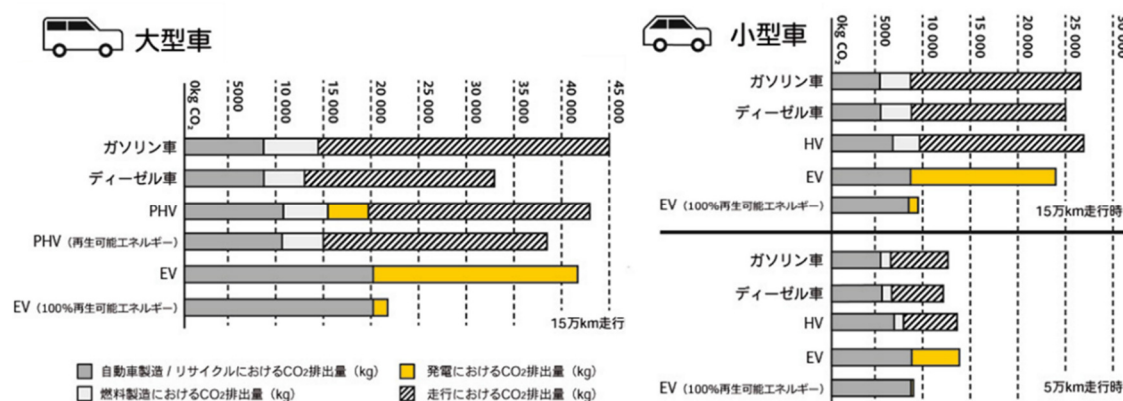


Fig. 1.6 Comparison of CO<sub>2</sub> emissions from different power trains and impact of power sources <sup>(19)</sup>

このような世界中の多様な地域特性や必要エネルギー規模及び現状のエネルギー構成を考慮すると、2050 年時点で考えた際に全てを再生可能エネルギーへと変更していくことを現実的な姿として置くことは難しい。そのため、CO<sub>2</sub> 排出の問題に対して必ずしも BEV が最良の解決策となるわけでは無く、電気エネルギーの供給源、自動車を使用される条件等を考慮し、適材適所で各パワートレイン技術を有効に活用していくことが重要であると考えられる。IEA (International Energy Agency: 国際エネルギー機関) により出された将来における世界のパワートレイン構成予測 (パリ協定で合意された温度上昇 2 °C 未満の達成を想定) でも、自動車用パワートレインは将来的にその構成を大きく変え多くの電動化車両を普及させていくことが必要だとされているものの、図 1.7 に示すように、内燃機関を搭載しない BEV 及び FCV の比率は 2050 年時点で 3 割程度と想定されており、内燃機関は電動化技術と組み合わせながら依然として重要な役割を果たしていくと考えられている。内燃機関技術についても 2050 年に向け地道な性能向上を継続していくことが必要である。



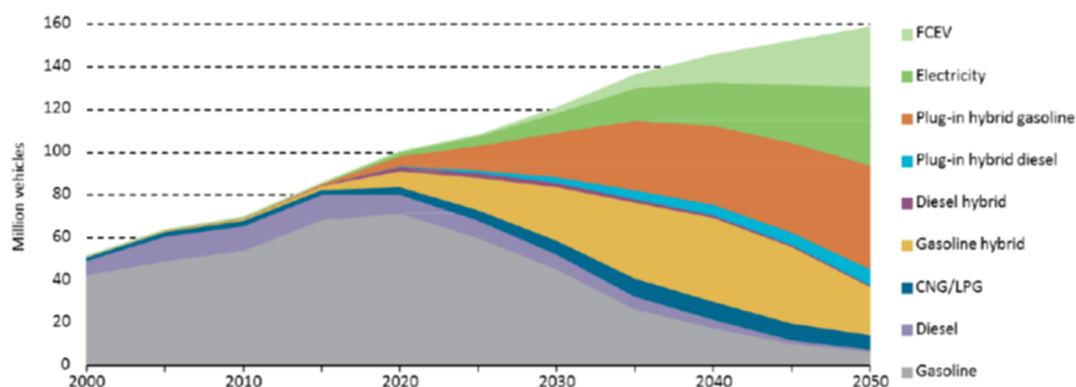


Fig. 1.7 Forecasting future sales share by powertrain in the world in 2 °C scenario <sup>(21)</sup>

### 1.1.3 地球環境問題に対する内燃機関技術の進化

内燃機関の CO<sub>2</sub> 排出低減技術の開発は、電動化シフトが本格化する以前より継続的に取り組まれてきている<sup>(22)~(38)</sup>。ガソリンエンジンは、電子制御燃料噴射システムが導入されると空燃比制御が可能となり、1990 年代には殆ど全てのエンジンに搭載されるようになった。2000 年代以降は、厳しい排出ガス規制に対応するため、理論空燃比に制御して運転する三元触媒システムの搭載を前提に燃費向上技術が開発された。2000 年代前半には、制御技術の向上と共に可変動弁機構の技術が改良されバルブリフトと開角を連続可変する機構が導入されると、出力向上及び排出ガス低減との両立をしながら吸入時のポンピングロスによる燃費悪化を改善することが可能となった<sup>(25)~(27)</sup>。また、ガソリンを燃焼室内に直接噴射することにより燃焼室内の温度を下げノッキングのリスクを回避すると共に高い燃焼効率が得られるガソリン直噴技術の改良<sup>(28)~(30)</sup>による燃費向上も進んだ。2000 年代後半になると、排気量を低減すると共に過給を行うことで、吸入空気量の少ない低負荷域でポンピングロスを低減すると共にフリクション低減とエンジン本体重量の低減も同時に実現する過給ダウンサイジングエンジン<sup>(31)~(33)</sup>が広く普及し燃費も大きく改善された。その後も継続的な燃費改良が行われ、2010 年代には 40 %に迫る熱効率に至っている<sup>(34)</sup>。

ディーゼルエンジンは、1990 年代後半に登場した新しい燃料噴射技術であるコモンレールシステムにより、燃料の高圧噴射と電子制御による噴射タイミングの最適化が可能となると、燃焼効率が高まると共に排出ガスのクリーン化や走行時の静粛性も同時に大きく改善された<sup>(35)</sup>。2000 年代半ばになるとピエゾ式インジェクタにより燃料噴射期間の短縮と燃料噴霧の更なる微粒化が進み、それに伴う燃焼室設計の自由度の向上と共に燃焼効率は更に改善されていった<sup>(36)(37)</sup>。また、可変ノズル式ターボチャージャーや二段過給ターボシステム等の過給技術の向上とクールドEGRシステム等との組み合わせにより吸気量とEGR率の高精度な制御が可能となると、排気ガスのクリ

ーン化と燃焼効率は更に改善され<sup>(38)</sup>, 2010年代には熱効率は40%を超えるまでに向上した<sup>(34)</sup>.

また, 解決すべき問題点も依然として多いが, ディーゼルエンジンとガソリンエンジンの長所を組み合わせたエンジンの理想の燃焼方式として, PM や NO<sub>x</sub> の発生が殆ど無く, 熱効率にも優れる均一予混合圧縮着火(Homogeneous Charge Compression Ignition: HCCI)に関する研究も継続的に実施されている<sup>(39)-(41)</sup>. 近年, 日本において内閣府の戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)による「革新的燃焼技術」研究が行われ, ガソリンエンジン及びディーゼルエンジンの熱効率向上に関する研究, それぞれのエンジンに共通する各種の損失低減及び各種モデルと解析ツールに関する研究が産官学連携で進められた<sup>(42)</sup>. その結果, 図 1.8 に示すように 2018 年に乗用車用のガソリンエンジンおよびディーゼルエンジン共に定常運転ではあるが正味最高熱効率 50%を上回る研究成果を得ることに成功している. この高い熱効率は, 超希薄燃焼(ガソリン)と高速空間燃焼(ディーゼル)という燃焼技術の実現と, 両エンジン共通の損失低減技術をそれぞれ統合した結果得られたものであり, 研究過程で得られた様々な知見を将来的に市販のエンジンに対して応用することで内燃機関エンジンからの更なる CO<sub>2</sub> 排出量低減に寄与することが期待されている.

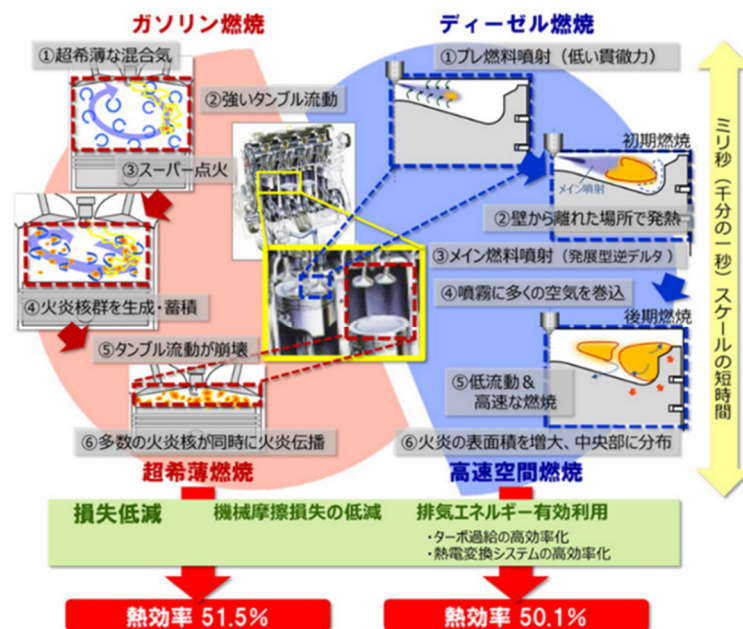


Fig. 1.8 Overview of technology that achieved net maximum thermal efficiency of more than 50% by SIP project <sup>(42)</sup>

### 1.1.4 自動車排出ガス規制の動向

世界で最初の排出ガス規制は、1960 年代に米国カリフォルニア州において制定された。当時、州都ロサンゼルスでは既にスモッグによる大気汚染が問題となっており、1962 年にクランクケース・エミッション規制が、1965 年には一酸化炭素 (CO) と炭化水素 (HC) に関する規制が米連邦に先駆けて開始された。米連邦としての規制は、1963 年に大気清浄法が制定され、更に 1970 年に制定されたマスキー法はそれまでの規制より格段に厳しいものとなり、その後、自動車の排気浄化技術の開発が本格化していった<sup>(43)</sup>。排出ガス規制は、これまで米国、欧州、日本それぞれで独自に制定されると共に段階的に強化されてきている。また、新興国においては欧米の基準に基づく規制が課されており、現在、世界中で排出ガス規制が導入されている<sup>(44)</sup>。一方、近年、国連の自動車基準調和世界フォーラムにて制定された世界統一サイクル (Worldwide harmonized Light duty Test Cycle: WLTC) が各国の規制に導入<sup>(45)</sup>されるなど、自動車の環境基準を国際的に調和していく動きや、実路走行中の排出ガスを規制する Real Driving Emissions (RDE) 規制<sup>(46)(47)</sup>のように、より現実に沿った厳しい条件での排出ガス浄化が求められるようになっている。本項では、日米欧を中心に、図 1.9 に示される各地域における排出ガス規制の変遷と新興国の状況について述べる。

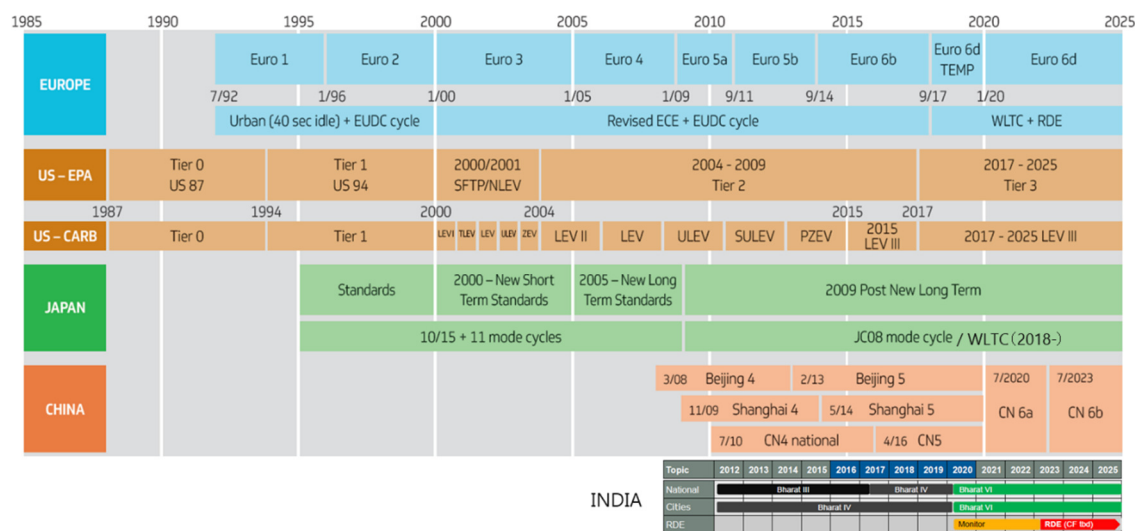


Fig. 1.9 Toxic emissions standards passenger vehicles standards <sup>(44)</sup>

#### (1) 日本の排出ガス規制動向

日本の排出ガス規制<sup>(48)</sup>は 1966 年のガソリン車に対する CO の濃度規制から開始された。1973 年に HC や NO<sub>x</sub> の規制が追加されると、1978 年には世界で最も厳しいといわれた排気ガス規制 (昭和 53 年規制) が施行された<sup>(43)(49)</sup>。その後も段階的に規制は厳しくなり、2005 年からは新長期

規制, 2009 年からはポスト新長期規制, 現在は新たに WLTC モードで評価する 2018 年規制へと移行している. ディーゼル車の排出ガス規制は, 1974 年から CO, HC, NO<sub>x</sub> について排出規制が導入され, 特に NO<sub>x</sub> の排出低減に主眼が置かれてきたが, 1993 年からディーゼル軽量車・中量車, 1994 年からディーゼル乗用車・重量車の排出ガスに含まれる微粒子状物質 (Particulate Matter: PM) についても排出規制が行われるようになった. その後, 段階的に規制値は強化され, それまでガソリン車に比べて緩やかだったディーゼル車の規制も 2009 年のポスト新長期規制以降ガソリン車と同等レベルまで厳しくなった. 現在は, WLTC モードで評価する 2018 年規制へと移行している. 試験モードについては, 長らく市街地走行と郊外走行を想定した 10・15&11 モードが使用されていたが, 2006 年からはエンジンが冷えた状態のコールドスタート時の測定も加味する JC08 モードが, 2018 年からは, 前述の国際的に統一された WLTC モードが使用されている. 但し, WLTC モードでは, 日本の道路走行状況を反映して Low: 市街地, Medium: 郊外路, High: 高速道路の 3 つのモードのみで構成され, Extrta-High モードは設定されていない.

## (2) 米国の排出ガス規制動向

米国においては, 米国環境保護局 (Environmental Protection Agency: EPA) により課される米連邦政府の規制の他に, より厳しい基準でカリフォルニア州大気資源局 (California Air Resource Board: CARB) によって独自に設定される規制の 2 種類が存在する<sup>(50)(51)</sup>. 各州は連邦の規制或いはカリフォルニア州の規制のどちらかを選択可能であり, 現在十数州がカリフォルニアの規制を導入している. 米国の排出ガス規制は, 前述の通り 1960 年代にカリフォルニア州にて世界に先駆けて課され, 米連邦による 1970 年のマスキー法の制定以降, EPA と CARB が 1987 年に Tier0, 1994 年に Tier 1 を施行し, 2000 年に CARB が LEV I を, 2004 年には EPA が Tier 2, CARB が LEV II を施行した. その後, CARB は 2015 年に LEV III を施行し, 2017 年からは EPA と CARB が規制を調和し Tier3, LEV III を施行している. また, 燃料の違いによる規制の差は無く, ガソリン車とディーゼル車で同じ規制値が適用されている. 連邦規制では認証基準が複数存在し, Tier3 では 7 種類 (Bin0, Bin20, Bin30, Bin50, Bin70, Bin125, Bin160) が設定され, ガソリン車, ディーゼル車を合わせた企業フリート平均 NMOG (Non Methane Organic Gases)+NO<sub>x</sub> 規制が 2017~2025 年にかけて段階的に基準値を変更しながら適用される. カリフォルニア州の規制でもエミッションレベル毎に細かくカテゴリー分けがされており, 大きく Low Emission Vehicles (LEV), Ultra Low Emission Vehicles (ULEV), Super Ultra Low Emission Vehicles (SULEV) に分けられ, その中でも細かく分類されている. また, 州内で車を販売するにあたり電気自動車や燃料電池車等の排

出ガスがゼロの Zero Emission Vehicles (ZEV)をある割合で含めなければならない ZEV 規制も存在する。試験モードとしては、FTP モード：市街地走行における常温時と低温時(−7℃)の環境下の排出ガス測定、US06 モード：高速・高加速時の排出ガス測定、SC03 モード：エアコン作動時の排出ガス測定が使用され、WLTC モードについては採用されていない。

### (3) 欧州の排出ガス規制動向

現在、欧州諸国では欧州委員会 (European Commission) が定めた排気ガス規制<sup>(52)</sup>が適用されており、Euro1 (1992 年)、Euro2 (1996 年)、Euro3 (2000 年)、Euro4 (2005 年)、Euro5 (2009 年)と移行しながら、ガソリン車及びディーゼル車それぞれに対し NO<sub>x</sub>, PM, CO, THC, NMHC に関する規制が段階的に強化されて来た。2011 年からの Euro5b 規制ではディーゼル車に対して、2014 年から施行された Euro6b では直噴ガソリン車に対して、粒子状物質の排出質量 (PM) に加え排出粒子数 (Particle Number: PN) が世界で初めて規制対象に加わった。現状、PN 規制は欧州のみで導入されており、日米での導入は未定となっているが、欧州に準拠した規制を定めているインドや中国での導入が予定されている。試験モードとしては、NEDC (New European Driving Cycle) が使用されてきたが、2017 年から Euro 6d-TEMP が導入されると NEDC から WLTC による評価に移行している。更に、2017 年 9 月からは、公道における実走行時の排ガスを測定する RDE (Real Driving Emissions) 規制も日米に先駆けて開始されている。また、2021 年以降は、Euro 6d が施行される予定となっている。

### (4) 新興国の排出ガス規制動向

ここでは、主に中国とインドの規制動向について述べる<sup>(44)(53)</sup>。中国では現在、国 5 という欧州の Euro5 規制に準拠した規制が施行されている。一方、これまで欧州基準を参考に設定されてきたが、今後は中国独自の規格として作成した国 6 規制を国 6a (Euro6 より厳格) と国 6b (Tier3 規制に相当) の 2 段階に設定し、それぞれ 2020 年、2023 年に適用する方針が承認された。また、大気汚染の重点対策地域では、繰り上げ導入も許可する方針も承認されている。国 6 規制では、WLTC モードでの試験及び RDE 規制の導入も計画されており、ディーゼル車とガソリン車で規制値を同一とする統一規制に変更される。また、欧州と同様にガソリン直噴にも PN 規制が導入される予定となっている。

次にインドにおいては、現在 Euro4 規制に準拠した Bharat Stage4 (BS4) という規制が施行されている。2020 年からは Euro6 規制相当の Bharat Stage6 (BS6) という規制が導入され、2023 年から

は RDE 規制も一部導入される予定となっている。図 1.10 に、世界の各地域における現状の排出ガス規制及び将来規制の導入時期を示す。新興国の規制は、これまで過去の先進国規制を踏襲する形で施行されてきたが、世界中が同等レベルの規制に集約される動きが早まっており、今後は地域による差が一段と無くなっていくと考えられる。

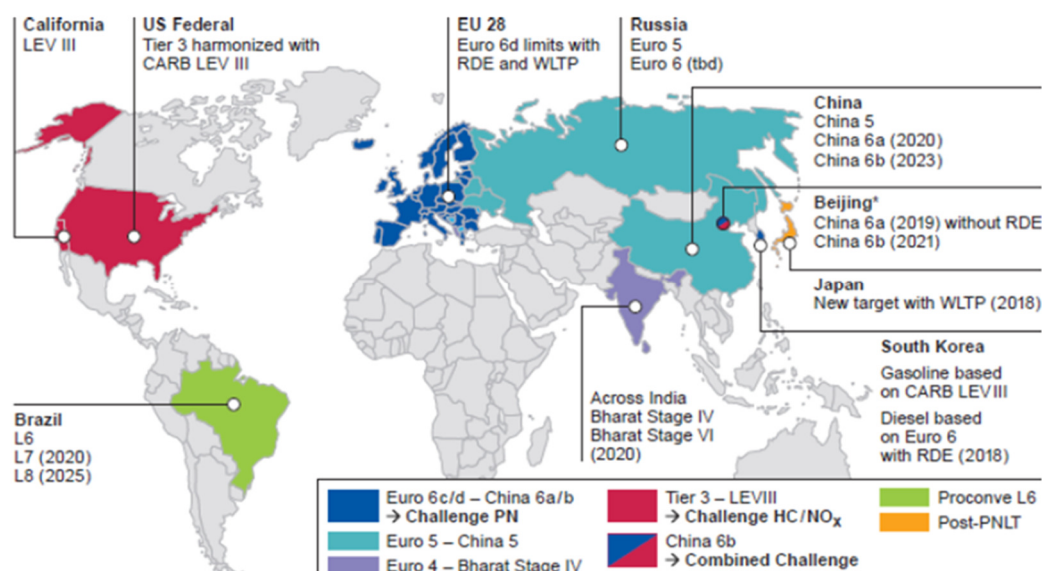
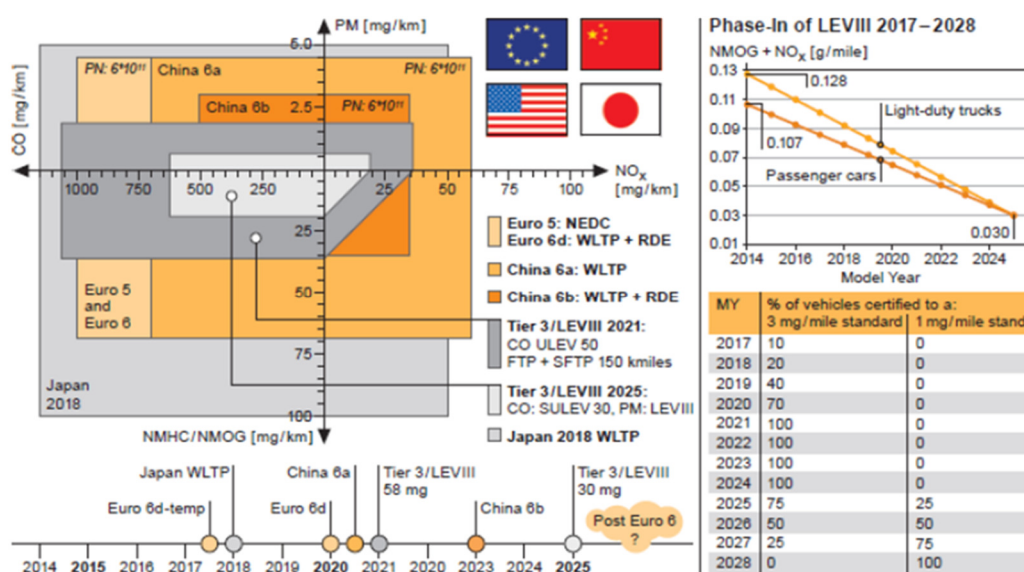


Fig. 1.10 Global Emission Legislation by World Region <sup>(54)</sup>

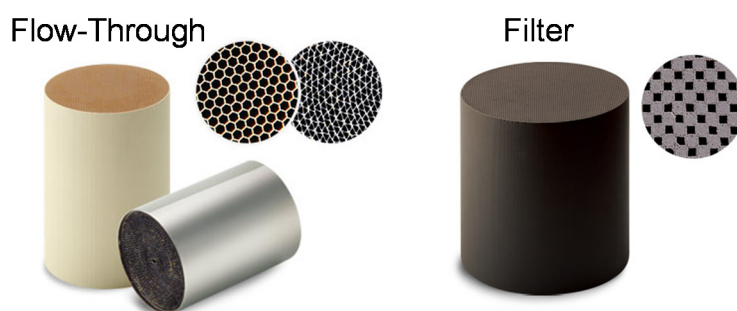
#### (5) 将来規制の見通し

排気ガス規制は、これまで日米欧を中心に各地域の特性に合わせてながら NO<sub>x</sub>, PM, CO, HC 成分の排出量規制値を段階的に強化することで大気質を改善し、排出ガスが引き起こしてきた様々な公害問題を解決してきた。一方で、規制強化にも関わらず大気質の改善が一定以上進まないケースもあることが問題視されるようになってきている。要因として自動車販売台数及び保有台数の増加も挙げられるが、認証試験時の走行モードが実際の使用条件を十分に反映できていないことが指摘され、こういった背景が RDE 規制の設定に繋がっている。図 1.11 に示すように、現在、排出ガス規制値は 2025 年前後にかけ、もう一段厳しくなることが予定されているが、電動化の流れの中で BEV や FCV が Tank to wheel ではあるものの有害物質を排出しないといった点を考慮すると、内燃機関を動力源に使用する際にも同等なクリーンレベルが求められていくことが想定される。CO<sub>2</sub> 排出規制も今後一段と厳しくなっていくことが予定されている中、電動化技術と組み合わせた内燃機関の LCA 基準での有効性が指摘され始めており、その有効利用のためにも排出ガス低減の観点から RDE 規制への対応が世界中でより強く求められていくと考えられる。

Fig. 1.11 Comparison of emission Limits and Phase-in Timing in the different world regions <sup>(54)</sup>

### 1.1.5 排出ガス後処理技術の進化

内燃機関の排出ガス後処理技術は、自動車用の触媒を中心にこれまで進化し、その開発は、1970年代の排出ガス規制の導入に端を発する<sup>(43)</sup>。規制が設定された当初はCOとHCが対象とされたため、白金(Pt)やパラジウム(Pd)等の貴金属を用いて酸化する触媒が開発され、その後NO<sub>x</sub>が規制物質として加えられると、理論空燃比付近でNO<sub>x</sub>、CO、HCの3成分を同時に酸化還元する現象を用いた三元触媒(Three Way Catalyst: TWC)が開発された。また、規制の強化に伴い三元触媒の高性能化が行われると共に、1990年代には希薄燃焼エンジン用の触媒が開発され、リーンバーンガソリンエンジンやディーゼルエンジンにも適用が拡大されていった。現在では、図1.12に示すように、主にセラミックや金属製のFlow-through或いはフィルタ形状のハニカム構造体に触媒成分を担持して作成されている。

Fig. 1.12 Schematic image of catalysts for automotive applications <sup>(55)</sup>



また、これらの触媒の性能向上に加え、各種センサーやデバイス類と電子制御を組み合わせた様々な後処理システムが開発されている<sup>(56)</sup>。本項では、ガソリンエンジン、リーンバーンガソリン及びディーゼルエンジン用の触媒と後処理システムの概要について述べる。

#### (1) ガソリンエンジン用後処理技術

##### (a) 三元触媒(TWC), TWC システム

TWC を用いた排出ガス後処理システムは、1970 年代後半に NO<sub>x</sub> 規制が強化された際に、唯一対応できた排出ガス後処理技術であり、その後ガソリンエンジン用として広く普及すると共に現在も主流となっている。触媒成分としては、貴金属の白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)が用いられ、主に Pt と Pd は HC と CO の酸化に、Rh は NO<sub>x</sub> の還元に寄与する。三元触媒を機能させるためには理論空燃比付近で運転される必要があり、そのコントロール性が課題であったが、電子制御燃料噴射システムの導入と共に、O<sub>2</sub> センサーや A/F センサーが開発され排ガス中の酸素濃度を測定できるようになると制御性が大きく向上した。また、助触媒成分として雰囲気に応じて化学的に酸素吸放出を行う酸化セリウム(CeO<sub>2</sub>)が見出されると、触媒として高浄化性能を発揮できる空燃比領域が拡大され、TWC システムとしての排出ガス浄化性能が大きく向上し、触媒活性化後は非常に高い浄化性能(99 %以上)が実現されている。一方で、触媒が活性するまでの暖機過程における排出ガス浄化性能が課題であり、将来的にエンジン熱効率が向上し排気温度が低下していくことを考慮すると、早期暖機の課題は今後、より大きくなっていくことが想定されている。

##### (b) Gasoline Particulate Filter: GPF

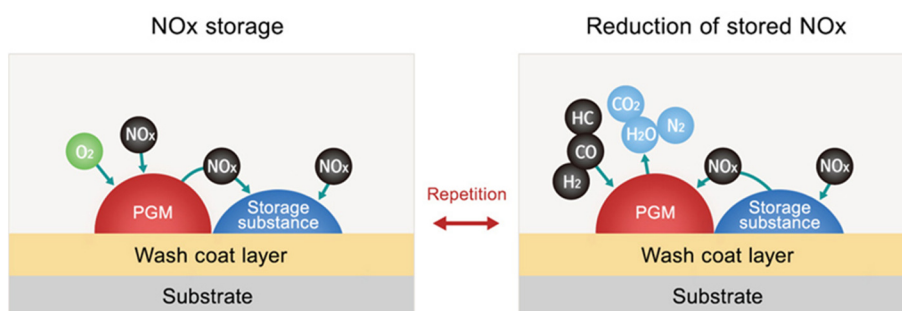
ガソリンエンジン車に対しての微粒子規制は長らく設定されてこなかったが、直噴ガソリンエンジンの登場と共に設定されるようになった<sup>(57)(58)</sup>。欧州において 2014 年から施行された Euro6b 規制では、ガソリンエンジン車に対する粒子数(PN)規制が初めて導入され、エンジン側の対策のみで対応することが困難な状況となり GPF 触媒が開発された。GPF は入り口と出口が交互に目封じされたハニカム構造を持つコーゼライト製セラミック基材に触媒成分が塗布された触媒で、三元触媒成分を塗布したものは排出ガス中に含まれる NO<sub>x</sub>, CO, HC の 3 成分に加えて PM の除去機能を持つことから、4way 触媒とも呼ばれる。PM はチャネル間の多孔質壁を通過する際に捕集され、定期的に再生しながら使用する必要があるが、理論空燃比で運転するガソリンエンジンでは排気系に酸素が無く堆積PMを如何に再生除去するかが課題の一つとなっている。今後、中国においても国 6 規制に合わせて導入が想定されている<sup>(54)</sup>。



## (2) リーンバーンガソリンエンジン用後処理技術

(a) NO<sub>x</sub> 吸蔵還元型触媒 (NO<sub>x</sub> Storage and Reduction: NSR)

理論空燃比付近での燃焼とリーン燃焼を切り替えて使用するリーンバーンガソリンエンジンにおける NO<sub>x</sub> 浄化技術として NO<sub>x</sub> 吸蔵還元型触媒 (NSR) が開発された<sup>(59)(60)</sup>。Lean NO<sub>x</sub> Trap (LNT) 触媒と呼ばれることもある。触媒成分には、三元活性を示す貴金属成分の Pt, Pd, Rh に加え NO<sub>x</sub> 吸蔵材としてバリウム (Ba), カリウム (K), リチウム (Li) 等のアルカリ金属及びアルカリ土類金属が含まれる。図 1.13 に NO<sub>x</sub> 吸蔵還元による NO<sub>x</sub> 浄化の概要図を示す。リーン燃焼運転時には NO<sub>x</sub> は NO<sub>x</sub> 吸蔵材と反応し硝酸塩を形成することで一時的に触媒内に保持され、理論空燃比付近での運転時に硝酸塩が分解し、放出された NO<sub>x</sub> が三元活性にて還元除去される。一方、排出ガス中には燃料中に含まれる硫黄 (S) 分に由来する硫黄酸化物 (SO<sub>x</sub>) が微量に含まれ、この S 分により NO<sub>x</sub> 吸蔵材が被毒劣化 (硫酸塩の形成) されるため、高温の還元雰囲気 (リッチ燃焼) にて脱硫黄処理を行う必要があるが、その過程における熱劣化が課題となる。そのため、低硫黄濃度の燃料との組み合わせで使用する必須となる。リーンバーンガソリンエンジンは燃費の抑制を目的に空燃比 20 程度で運転するものが 1990 年代に一時流行したが、その後の排出ガス規制の強化と共に 2000 年代以降は殆ど姿を消している。その後、この触媒技術はディーゼルエンジン用の後処理システムに対して適用されていった。

Fig. 1.13 Schematic image of NO<sub>x</sub> storage and reduction mechanism <sup>(55)</sup>

## (3) ディーゼルエンジン用後処理技術

ディーゼルエンジンでは理論空燃比より薄い (リーン) 混合気で燃焼を行うため、TWC システムを使用することができない。特に、欧州での Euro5 規制以降、先進国を中心に NO<sub>x</sub> 排出量の規制が強化されると NO<sub>x</sub> 還元が課題となり、その後の排出ガス規制の強化と共に、リーン雰囲気での NO<sub>x</sub> 浄化に関する様々な触媒技術及び後処理システムが開発された。一方で、ディーゼルエンジン車に対しては長らく NO<sub>x</sub> 排出量の規制値がガソリンエンジンと比較して高く設定され、エン

ジン本体側の改良で NO<sub>x</sub> 排出量の低減がなされてきた。この間、HC、CO を低減する Diesel Oxidation Catalyst (DOC) 及び、PM を捕集除去する Diesel Particulate Filter (DPF) が開発され、これらを用いた後処理システムは、現在も NO<sub>x</sub> 規制値が比較的緩やかな新興国市場向けの車を中心に搭載されている。以下に、各触媒及び排出ガス浄化技術の概要について述べる。

(a) Diesel Oxidation Catalyst: DOC

DOC 触媒は、主にディーゼルエンジンからの排出ガスに含まれる一酸化炭素(CO)及び炭化水素(HC)を酸化除去するための触媒で、セラミック製のストレートフローハニカム基材に触媒成分が担持されている。また、可溶有機分(Soluble Organic Fraction: SOF)の酸化除去も行う。活性成分は、主に Pt と Pd が用いられ、これらの成分の活性温度未満での HC 成分の除去用にゼオライトを含んだ触媒も開発されている<sup>(61)</sup>。また、後述の各種触媒と組み合わせた排出ガス浄化システムにおいては最前段に配置されることが多く NO<sub>x</sub> 浄化の際や PM 酸化除去の際に、NO を酸化することで NO<sub>2</sub> を生成し、後段の NO<sub>x</sub> 浄化触媒の反応性を向上させる役割も担っている。

(b) Diesel Particulate Filter: DPF

DPF 触媒は、主にディーゼルエンジンからの排出ガスに含まれる微粒子成分(PM)を捕集除去する触媒で、セラミック製のハニカム構造体の入口と出口を交互に目封じた基材に PM 酸化のために Pt を主な活性成分とする触媒が担持されている。基材の材料には、シリコンカーバイド(SiC)、チタン酸アルミニウム(Aluminum titanate: AT)、コーージェライト(Cd)が主に用いられている。DPF 触媒は、通常運転中は排出ガス中に含まれる PM をフィルタ構造で捕集する一方で、定期的に高温酸化雰囲気中で PM を燃焼除去する再生運転を行うため、高い耐熱性が求められる。特に、乗用車系では、再生運転時に高温になる使い方をされる場合が多く、より耐熱性の高い SiC 基材が用いられることが多い。

(c) NO<sub>x</sub> 吸蔵還元系 NO<sub>x</sub> 浄化技術(NSR, DPNR, Di-Air)

次に、ディーゼルエンジン用の NO<sub>x</sub> 浄化技術について述べる。大きく分けて2つの技術があり、前述の NO<sub>x</sub> 吸蔵還元(NSR)技術を活用した技術と、還元剤を用いる NO<sub>x</sub> 選択還元(SCR)技術を用いた技術に分かれる。以下に、まず NO<sub>x</sub> 吸蔵還元を用いた技術について述べる。ディーゼルエンジン用に開発された技術として、Diesel Particulate NO<sub>x</sub> Reduction System (DPNR)システムが挙げられる<sup>(62)(63)</sup>。図1.14に DPNR システムの概要図を示す。このシステムでは、フィルタ基材に NSR 成分を担持した DPNR 触媒を用い、排出ガス中に含まれる PM, NO<sub>x</sub>, CO, HC の4成分

を一つの触媒で同時に低減するシステムとして開発された。システムとしては、排気管に搭載した燃料噴射弁から HC を供給することにより、エンジン運転状態とは独立に触媒内でリッチ雰囲気を作り出し、リーン運転時に吸蔵した  $\text{NO}_x$  を還元除去するシステムとなっている。また、ストレートフロー基材の NSR 触媒と DPF 触媒を搭載する NSR システムや、排気管に燃料噴射弁を搭載する代わりにディーゼルエンジンでリッチ燃焼を行うことで吸蔵  $\text{NO}_x$  を還元するシステムも実用化されている。

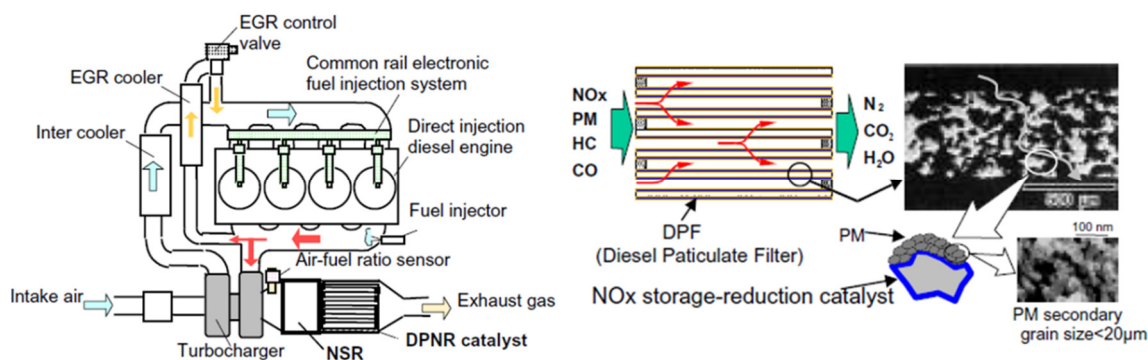


Fig. 1.14 Schematic of DPNR system and DPNR catalyst <sup>(62)</sup>

2010 年代になると、NSR 触媒を用いた新しい  $\text{NO}_x$  浄化方法である Diesel  $\text{NO}_x$  aftertreatment by adsorbed intermediate reductants (Di-Air)が見出された<sup>(64)(65)</sup>。この技術では、図 1.15 に示すように、排気管に搭載した燃料噴射弁から数秒毎に少量の燃料をパルス上に添加することで、部分酸化された HC 成分から  $\text{NO}_x$  の還元性を持つ反応中間体が生成され、排出ガスの A/F をリーンに保ちながら、通常の NSR システムでは  $\text{NO}_x$  を浄化することができない 600 °C 以上の高温域でも  $\text{NO}_x$  浄化することが可能となっている。

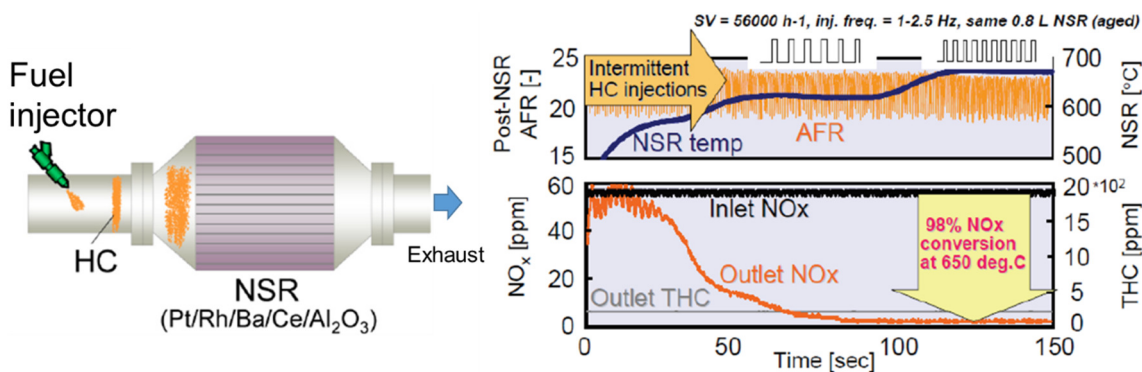


Fig. 1.15 Schematic of Di-Air technology <sup>(64)</sup>

NO<sub>x</sub>吸蔵還元技術を用いる排出ガス後処理システムは、後述するSCR技術を用いた排出ガス浄化システムと比較してシステムをコンパクトに構成することが可能なため、欧州 Euro5 及び国内のポスト新長期規制対応向けの小型の乗用車に対して多く搭載されている。一方で NO<sub>x</sub> 吸蔵材の S 被毒による NO<sub>x</sub> 吸蔵性能の低下と 600 °C 以上の高温で実施する S 再生運転による貴金属成分のシントリングによる劣化が問題となる。また、NO<sub>x</sub> 還元時に燃料添加或いはリッチ燃焼によるリッチスパイク制御を行うことによる燃費悪化を伴う点等、今後の内燃機関の燃費改善に向けて解決すべき障壁も高い。

#### (d) NO<sub>x</sub> 選択還元系 NO<sub>x</sub> 浄化技術 (HC-SCR, Urea-SCR)

NO<sub>x</sub> 選択還元 (Selective catalytic reduction: SCR) 技術を用いた排出ガス後処理技術として、排ガス中の未燃 HC、或いは燃料から分解生成した HC を還元剤として NO<sub>x</sub> を浄化する HC-SCR システムと、尿素 (Urea) を還元剤として用いる Urea-SCR システムが実用化されている。HC-SCR システムは、後述の Urea-SCR と比較してシステムがコンパクトなため、搭載性に優れており、特に小型～中型トラックに対して効果的なシステムとなっており、国内のポスト新長期規制への対応向けに 2010 年から中小型のディーゼル車に搭載されている<sup>(66)</sup>。Urea-SCR システムは NO<sub>x</sub> 浄化技術として、2004 年に大型ディーゼル自動車に世界で初めて搭載され、大型ディーゼル車用の後処理装置として広く普及している<sup>(67)(68)</sup>。Urea-SCR システム<sup>(69)</sup>では、図 1.16 に示すように、尿素を水に溶かした尿素水 (Urea 水) を SCR 触媒の前段に搭載した噴射弁から噴射することで、還元剤を触媒に供給する。そのため、尿素水用のタンクと噴射弁及び制御システム等の追加のデバイスが必要となり搭載上の制約が大きい。一方で、ディーゼルエンジン用の NO<sub>x</sub> 浄化技術としては、現在、最も高い NO<sub>x</sub> 浄化性能を得ることができる。

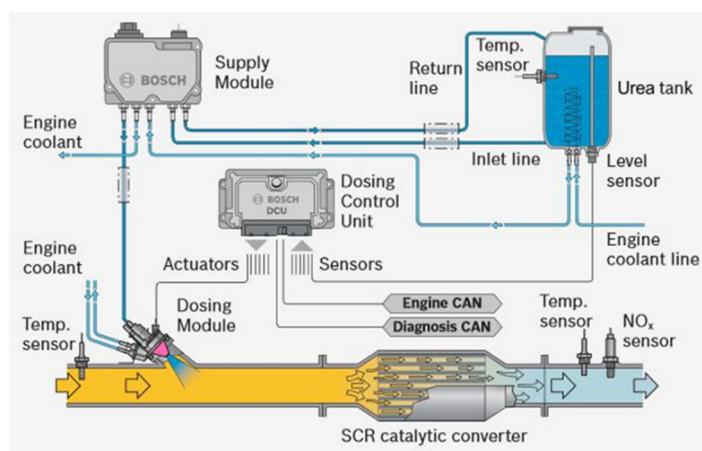
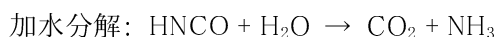


Fig. 1.16 Typical layout of Urea dosing system <sup>(69)</sup>

還元剤として供給する尿素水は、以下の反応にておおよそ 200 °C 以上の温度域で NO<sub>x</sub> と直接反応する NH<sub>3</sub> を生成する.



Urea-SCR システムは、排出ガス規制の強化と共に大型車だけではなく中小型車にも適用<sup>(70)</sup>されるようになり、現在、ディーゼルエンジン用の排出ガス後処理システムとして最も採用されている.

以上、地球温暖化問題に起因する自動車からの CO<sub>2</sub> 排出量低減要求に伴う電動化の流れの中での将来的な内燃機関の立ち位置と今後の進化の方向性、大気汚染問題に対する排出ガス規制の歴史と動向、及び各エンジンにおける後処理技術の進化について総括した. 内燃機関は、SIP での研究成果であるガソリンエンジンの超希薄燃焼化や次世代燃焼として HCCI に関する研究が継続的に実施されていることを考慮すると、将来的にはリーン燃焼を活用する方向に向かって進化していく可能性が有り、排出ガス浄化技術としてリーン NO<sub>x</sub> 浄化技術の研究開発の意義は大きいと考えられる. ここで前述の通り、リーン NO<sub>x</sub> 浄化技術としては、現在、NO<sub>x</sub> 吸蔵還元系の技術及び Urea 等の NO<sub>x</sub> 還元剤を用いる選択還元技術が存在しているが NO<sub>x</sub> 吸蔵還元を用いたシステムは、触媒の NO<sub>x</sub> 吸蔵容量に限りがあるため、エンジンからの NO<sub>x</sub> 排出量を抑制することが必須となり、エンジンを燃費最適点で作動させることが難しい. また、RDE を想定すると NO<sub>x</sub> 排出量が増大する高負荷運転域でも高い NO<sub>x</sub> 浄化性能が求められるが、このような条件においては NO<sub>x</sub> 浄化に伴う燃費悪化がさらに進んでしまう. 一方で、選択還元技術は NO<sub>x</sub> 還元剤を添加することで NO<sub>x</sub> を浄化するため、エンジンの運転条件とは独立に排出ガス後処理システムを制御することが可能であり、エンジンの燃費を最大限に引き出すことができる可能性がある. その中でも、NH<sub>3</sub> により NO<sub>x</sub> を還元する NH<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub> 選択還元技術は最も高い性能を発揮する技術となっている. そこで、本研究ではリーン NO<sub>x</sub> 浄化技術として最も将来性が有ると考えられる NH<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub> 選択還元技術に着目した. 次項では、本論文で研究対象とする NH<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub> 選択還元技術を用いた排出ガス後処理技術の開発状況について述べる.

### 1.1.6 NH<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub> 選択還元技術の開発状況

NH<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub> 選択還元は、現在実用化されている後処理技術の中で、浄化温度ウィンドウ内において 100 %に近い NO<sub>x</sub> 浄化性能を発揮することが出来る唯一のリーン NO<sub>x</sub> 浄化技術であり、将来的な HV 化、PHV 化を含め、今後ともディーゼルエンジンのようにリーン燃焼を行う内燃機関を動力源とする自動車の主要な NO<sub>x</sub> 浄化技術として重要な役割を果たしていくと考えられる。現状、NH<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub> 選択還元触媒を搭載する排出ガス後処理システムは、エンジン近接位置に DOC 触媒と DPF 触媒を配置し、床下に SCR 触媒を搭載した床下 SCR システムが主流となっている<sup>(70)(71)</sup>。システムの概略図を図 1.17 に示す。

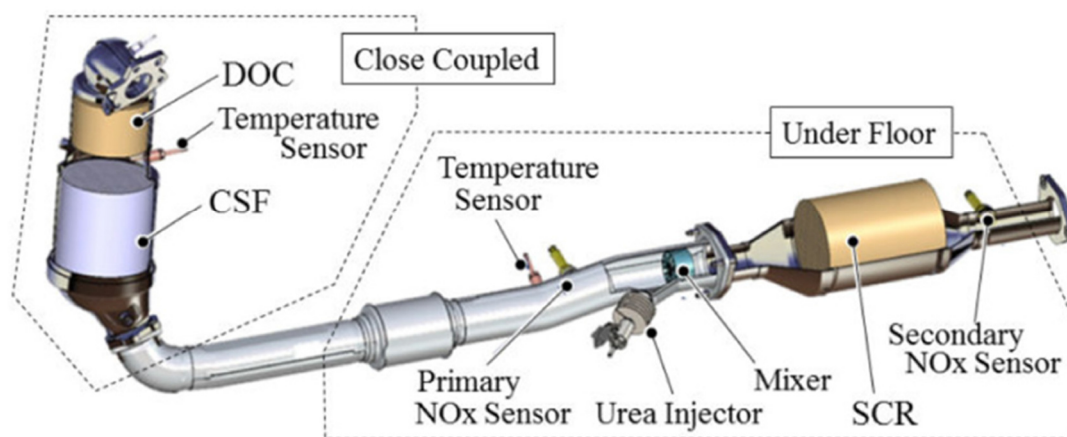
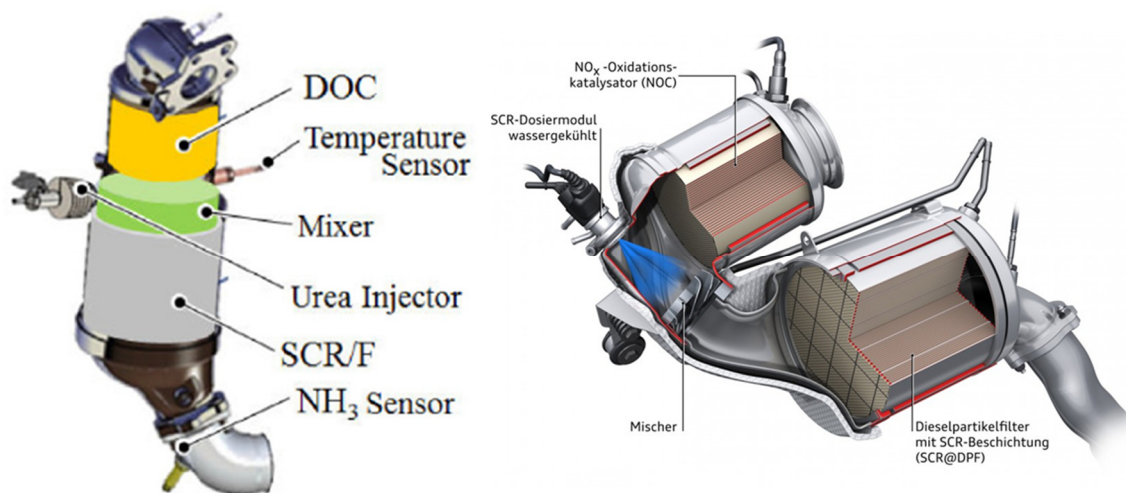


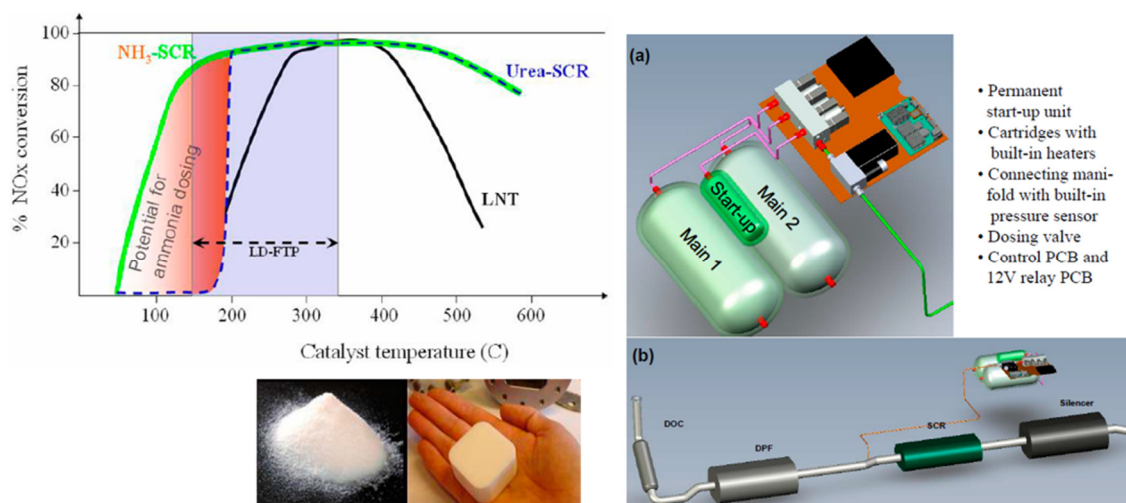
Fig. 1.17 An example of Under-Floor SCR system <sup>(71)</sup>

一方で、近年、燃費規制の強化に伴うエンジン燃焼効率の向上により自動車からの排出ガスの温度が低下してきており、床下に搭載した SCR 触媒が活性温度域まで上昇するまでに時間が掛かることが課題になってきている。そこで、SCR 触媒と DPF 触媒を一体化することで熱容量を減らしながら SCR 触媒をよりエンジン近接位置に配置可能とし、触媒暖機性を改善する SCR/DPF 触媒が開発されている<sup>(72)(73)</sup>。この技術は、図 1.18 に示すように、SCR 触媒をコンパクトに排気系にレイアウトすることが可能なため、乗用車への適用も期待される技術となっている<sup>(71)(74)</sup>。一方で、SCR/DPF 触媒は PM 除去機能も有するため、PM 再生時に SCR 触媒の温度が上昇し高温での NO<sub>x</sub> 浄化性能が低下し易くなることから、現状は床下に追加の SCR 触媒を搭載している。



Fig. 1.18 Examples of exhaust layout of SCR/DPF system <sup>(71)(74)</sup>

また、図 1.19 に示すように、尿素水の代わりにアンモニアの金属塩をボトルに充填して、Urea が加水分解する温度未満から  $\text{NH}_3$  を直接排気管に供給するシステムも検討されている<sup>(75)</sup>が、現状はインフラの問題もあり、乗用車用として普及するまでには至っていない。

Fig. 1.19 The effect of  $\text{NH}_3$  gas dosing and system layout of  $\text{NH}_3$  gas dosing system <sup>(75)</sup>

高温域での $\text{NO}_x$ 浄化に関しては、図 1.20 に示すように、SCR 触媒を複数個搭載し温度域毎に使い分けをしたり、システムとして尿素噴射弁を複数個搭載し、それぞれの触媒に最適な還元剤供給制御を行うシステムも検討されており、一部商品化も開始されている<sup>(76)(77)</sup>。

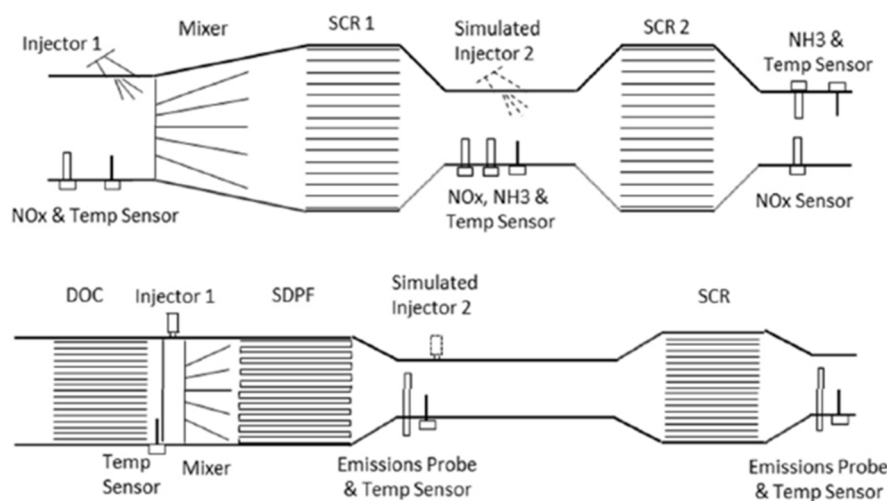


Fig. 1.20 Schematic of split-brick and dual reductant dosing SCR application <sup>(76)</sup>

この様に、 $\text{NH}_3$ - $\text{NO}_x$  選択還元技術を用いたシステムは、構成要素が多く、様々な排気系レイアウトが存在すると共に、還元剤の供給制御を行う必要もありシステムが複雑化している。そのため $\text{NO}_x$ 規制が厳格化される前まで使用されてきたDOC + DPFシステムと比較し開発工数が飛躍的に増加しており、近年は開発効率化のために、数値計算モデルを活用した開発 (Model Based Development: MBD) への要求も非常に高くなってきている。今後重要となるRDE規制で求められる使用条件を考慮すると、上述した低温及び高温での性能低下は、 $\text{NO}_x$ 排出量に対する影響度が更に大きくなってくると考えられる。これに対し現在も、触媒材料の改良と共に、 $\text{NO}_x$ 浄化性能向上のための知見を得るために、触媒内での $\text{NO}_x$ 浄化現象の解明についての研究が実施されている。また、MBD精度向上のためのモデル改良に関する研究も継続して行われている。次節では、これらの先行研究についての技術的な詳細を述べる。



## 1.2 先行研究

この項では、先行研究として、自動車用の  $\text{NH}_3$ - $\text{NO}_x$  選択還元型触媒の開発状況と最新の  $\text{NH}_3$ - $\text{NO}_x$  選択還元の現象解析に関する研究、及びモデリング研究について整理する。

### 1.2.1 $\text{NH}_3$ - $\text{NO}_x$ 選択還元触媒技術

自動車用の  $\text{NH}_3$ - $\text{NO}_x$  選択還元型触媒は現在までに、バナジウム-チタニア ( $\text{V-TiO}_2$ ) 系 SCR、ゼオライト系 SCR 触媒である Fe ゼオライト触媒及び Cu ゼオライト触媒が実用化されている<sup>(78)</sup>。以下に、それぞれの触媒の開発状況について述べる。

#### (1) バナジウム-チタニア ( $\text{V-TiO}_2$ ) 系 SCR 触媒

$\text{V-TiO}_2$  系 SCR 触媒は 1970 年代から開発<sup>(79)</sup>され、船舶用や定置型ディーゼルエンジンの  $\text{NO}_x$  浄化用触媒として普及している。自動車用としては、2005 年頃から用いられるようになった。市販の  $\text{V-TiO}_2$  系 SCR 触媒は、チタニア ( $\text{TiO}_2$ ) に担持された五酸化バナジウム ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) と三酸化タングステン ( $\text{WO}_3$ ) で構成されるものが多く、その活性温度範囲は  $300^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$  付近とあまり広くはないが、排気中の硫黄分による被毒の影響を受け難いことから、重油や高硫黄軽油を燃料とする場合に適しており、低硫黄軽油が手に入らない地域に対しての SCR システムの導入に向いているとされる。一方で、触媒としてのバナジウムは  $550^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$  程度の温度から蒸発・飛散が始まるため、DPF 触媒の PM 強制再生のような高温の排出ガス条件 ( $650^\circ\text{C}$  以上) を伴うシステムへの適用がし難い。これに対し、材料特性向上の観点からは、シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) や希土類 (Ce, Tb, Er) を添加することで耐熱性を向上させたり、バリウム (Ba) やタングステン (W) の添加によって、耐硫黄被毒性をさらに向上させたり、 $\text{NH}_3$  吸着容量の改善を行う研究が行われている<sup>(80)(81)</sup>。しかしながら、現状、自動車への応用は大型ディーゼルエンジン用に留まり<sup>(82)</sup>、依然として活性が得られる温度ウィンドウが比較的狭いことから、自動車用として主流となる SCR 触媒は、排出ガス規制の強化と共に後述のゼオライト系 SCR 触媒に移行している。

#### (2) ゼオライト系 SCR 触媒

ゼオライトの自動車用触媒への適用は、1990 年代の岩本らによるゼオライト系触媒を用いた HC-SCR 触媒に関する研究<sup>(83)</sup>が契機となり注目されるようになった。図 1.21 に自動車用の SCR 触媒及びゼオライトの構造について示す。ゼオライトは、結晶性のアルミノケイ酸塩の一種であり、ケイ素 (Si) とアルミニウム (Al) 及び酸素 (O) から構成される成分で、触媒成分としてセラミック基材の

ウォッシュコート層に担持されている。その構造は、三価のアルミニウム( $\text{Al}^{3+}$ )と四価のシリコン( $\text{Si}^{4+}$ )がマイナス二価の酸素( $\text{O}^{2-}$ )を互いに共有することで骨格構造を形成することから、Al の周囲にマイナス一価の負電荷が生じ、この負電荷を補償し電気的中性を保つために結晶骨格外に陽イオンを必要とする。この陽イオンがプロトン( $\text{H}^+$ )あるいは金属カチオンである場合、ゼオライトは固体酸性質を発現する。陽イオンとして、プロトン( $\text{H}^+$ )が導入されるとBrønsted 酸点、金属カチオンがイオン交換されると Lewis 酸点が生成され、これらの酸点は、 $\text{NH}_3$ のような塩基性の物質を吸着する性質を持つと共に、様々な触媒作用を示す活性点として機能することが知られている<sup>(84)(85)</sup>。 $\text{NH}_3$ - $\text{NO}_x$  選択還元触媒としても種々の金属種(Fe, Cu, Mn, Ce 等)がイオン交換された触媒が研究<sup>(86)-(89)</sup>されており、その中でも、Fe と Cu をイオン交換した触媒が触媒活性や性能安定性などの面から自動車用として実用化を含め広く研究されている。

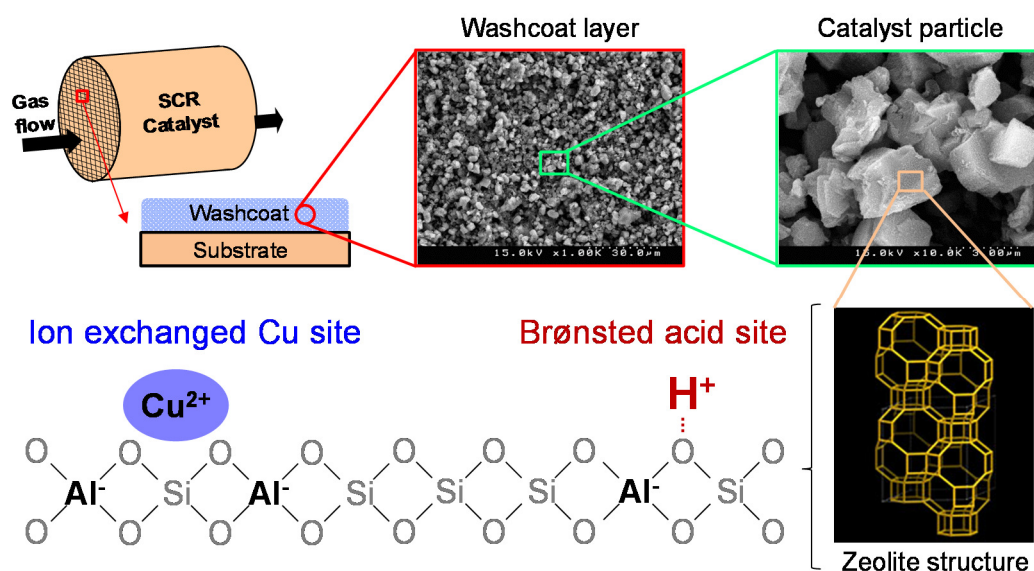


Fig. 1.21 Schematic of SCR catalyst and zeolite structure, and formation of acid sites in a Cu ion exchanged zeolite catalyst

また、ゼオライト骨格は三次元構造を形成し、その結晶構造に由来した 1 nm 以下の微細な細孔を持つ。現在までに 200 種類以上の構造が報告され<sup>(90)</sup>、細孔の大きさはゼオライトの種類毎に特有な大きさとなる。自動車用としては、これまでに ZSM-5、ベータ( $\beta$ )を用いた触媒が研究され、近年は小細孔ゼオライトとして知られるチャバザイト(Chabazite)を用いた触媒も開発されている。各ゼオライトの構造を図 1.22 に示す。

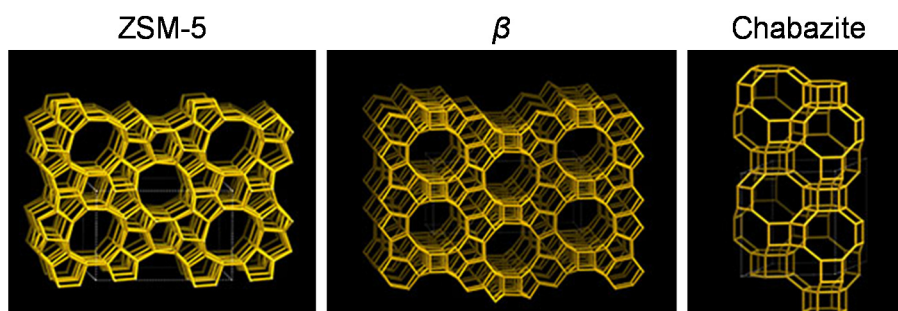
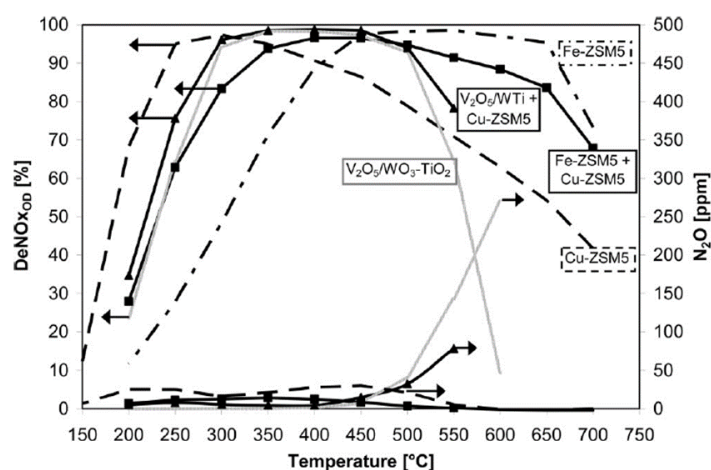


Fig. 1.22 Schematic of three dimensional structures of zeolites for automotive applications

次に、ゼオライト系 SCR 触媒の反応特性及び開発状況について述べる。ゼオライト系の SCR 触媒は、図 1.23 に示すように、V-TiO<sub>2</sub>系 SCR 触媒と比較して、低温側(特に、Cu ゼオライト触媒)及び高温側(特に、Fe ゼオライト触媒)共に NO<sub>x</sub> 浄化性能が高いことに加え、高温域での金属成分の飛散も起こり難いことから、2000 年代以降の PM と NO<sub>x</sub> に対する排気ガス規制の強化(欧州における Euro5, 日本のポスト新長期規制, 米国の Tier2 規制等)への対応に向け開発が進み、PM 再生時に高温を伴う DPF 触媒と組み合わせた形で排出ガス浄化システムに搭載された<sup>(70)(92)</sup>。一方で、V-TiO<sub>2</sub>系 SCR 触媒よりも排出ガスに含まれる硫黄分による被毒の影響を受け易い傾向にあるため、低硫黄軽油が普及する地域での利用が多くなっている。実用化されている触媒には、前述の通り Fe ゼオライト系触媒と Cu ゼオライト系触媒が存在する。以下にそれぞれのゼオライト触媒の開発状況について述べる。

Fig. 1.23 Comparison of DeNO<sub>x</sub> performance (Fe-ZSM-5, Cu-ZSM-5, and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>)<sup>(91)</sup>

Fe ゼオライト触媒では、NH<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub> 選択還元触媒として ZSM-5 型及びベータ型のゼオライトに Fe イオン交換をした触媒の活性が高いことが報告<sup>(93)</sup>されており、これらのゼオライトを用いた触媒

に関する研究例が多い<sup>(94)(95)</sup>. Fe ゼオライト触媒は高温域での触媒活性が高く, V-TiO<sub>2</sub> 系 SCR 触媒と比較し, より高温域まで NO<sub>x</sub> を浄化することができるため, 幅広い温度域にて NO<sub>x</sub> を浄化することが出来る. 低温域では二酸化窒素 (NO<sub>2</sub>) の存在により大きく NO<sub>x</sub> 浄化性能が向上する特性を持つ<sup>(96)</sup>ため, 排出ガス浄化システムの構成として Fe ゼオライト触媒の前段に DOC 及び DPF を搭載し, 一酸化窒素 (NO) を酸化し NO<sub>2</sub> を生成することで NO<sub>x</sub> 浄化性を確保する. しかし, 近年の燃費規制及び排出ガス規制の強化により, DOC 及び DPF での NO 酸化活性が低下するような温度域でも NO<sub>x</sub> を浄化することが求められるようになった. そのため, 特に低温域での NO<sub>x</sub> 浄化性能が高く, NO<sub>2</sub> 比率影響が小さい Cu ゼオライト触媒の採用が多くなっている.

Cu ゼオライト触媒は, 1990 年代の研究初期の段階において Cu-ZSM-5 触媒が比較的高い NO<sub>x</sub> 浄化性能を示すことから自動車用として広く研究された. また, Cu ベータ触媒を用いた研究例も多い. 一方で, Cu-ZSM-5 触媒及び Cu ベータ触媒は共に, 特に自動車の排出ガスのように水が共存する高温 (水熱) 条件下において, いわゆる脱アルミニウムを起こし, ゼオライトの構造が破壊され活性を失うという課題があったため, 実用化には耐熱性の向上が必須であった. 2000 年代になると, SSZ-13 や SAPO-34 等の Chabazite 構造を持つ小細孔ゼオライトが高い耐熱性を持つことで注目され, Cu ゼオライト型触媒として研究されるようになった. 更に, 2010 年代にかけて SCR 触媒と DPF 触媒を一体化した SCR-DPF 触媒が検討されるようになると, よりエンジン近接かつ低温域から使用されるようになり, 炭化水素 (HC) による被毒が課題となったが, Chabazite 構造を持つ小細孔ゼオライトは, 図 1.24 に示すように, ZSM-5 などの大細孔ゼオライトと比較し HC がゼオライト構造の中に入り難いため, HC 被毒による性能低下影響が小さいという利点もあり, 実用触媒として広く採用されるようになった<sup>(97)(98)</sup>.

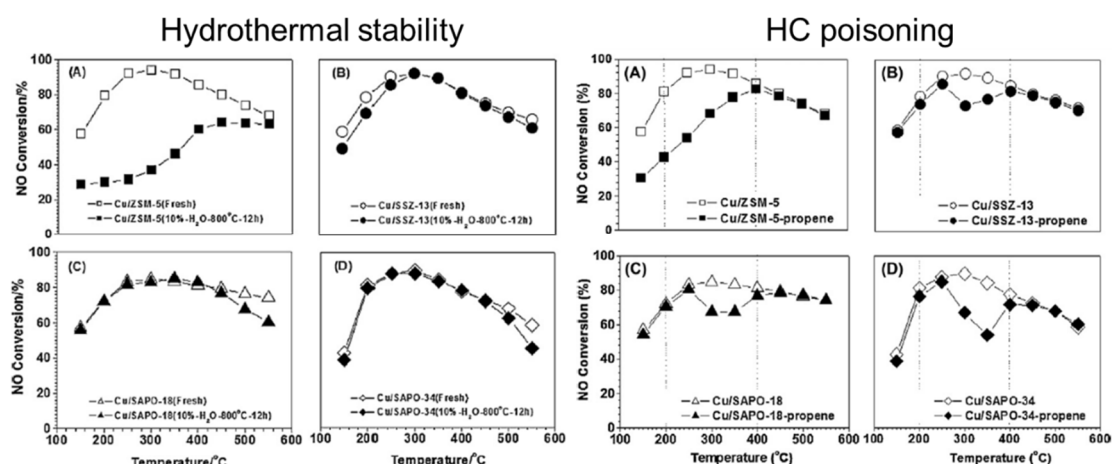


Fig. 1.24 Effects of small pore zeolites on hydrothermal stability and HC poisoning resistance <sup>(97)</sup>

上述の経緯により、Cu-Chabazite 触媒は、現在最も普及する  $\text{NH}_3$ - $\text{NO}_x$  選択還元型触媒となっている。一方で、昨今の RDE 規制等の厳しい条件下においては、更なる性能向上も求められており、ゼオライト材料の改良に関する研究として、 $\text{NH}_3$ による  $\text{NO}_x$  浄化反応性を向上させる構造を検討する研究<sup>(99)</sup>や、Chabazite 系ゼオライトに対してリン(P)を添加することにより耐熱性の向上を行う研究等<sup>(100)</sup>が行われている。また、反応活性向上に関する知見を得るための触媒内部現象の解析やモデリングに関する研究についても継続的に実施されている。次項以降では、これらの点について詳細を述べる。

### 1.2.2 $\text{NH}_3$ - $\text{NO}_x$ 選択還元触媒の反応メカニズム

$\text{NH}_3$ - $\text{NO}_x$  選択還元触媒における  $\text{NO}_x$  浄化中の触媒内部の活性点状態を解析した詳細な反応メカニズムに関する研究は、V- $\text{TiO}_2$ 系 SCR 触媒、Fe ゼオライト触媒及び Cu ゼオライト触媒それぞれについて、これまでに様々な研究が行われてきている。各触媒の  $\text{NO}_x$  浄化メカニズムは、 $\text{NO}_x$  還元反応の際に触媒内の活性金属成分の酸化還元(レドックス)反応を伴うという考え方で整理できる。一方で、触媒内での  $\text{NO}_x$  還元反応に関する反応ステップの詳細に関しては、各触媒の活性点の特性や内部構造の影響を受け、それぞれに特有な反応経路を辿ることが多いため、材料の進化と共に継続的に詳細なメカニズムの解析が実施されている。以下に、それぞれの触媒における  $\text{NO}_x$  浄化メカニズムに関する研究について整理する。

#### (1) V- $\text{TiO}_2$ 系 SCR 触媒の $\text{NO}_x$ 浄化メカニズム

V- $\text{TiO}_2$ 系 SCR 触媒の  $\text{NO}_x$  浄化反応メカニズムは、Inamoto, Miyamoto らによって、図 1.25 に示す 2 つのバナジウム活性点が反応に関与するデュアルサイトメカニズムが提案されている<sup>(101)</sup>。このメカニズムでは、バナジウムサイトに吸着した  $\text{NH}_3$  が気相の  $\text{NO}$  と反応する Eley-Rideal 機構で反応が起こるとして反応を表現しており、Topsøe らはこのメカニズムを基にバナジウムが四価( $\text{V}^{4+}$ )と五価( $\text{V}^{5+}$ )の間でレドックス反応を起こすことで  $\text{NO}_x$  還元反応が起こるとする図 1.26 に示した反応メカニズムを提案している<sup>(102)</sup>。この際、バナジウムの活性点が  $\text{V}^{5+}$  から  $\text{V}^{4+}$  に還元され、排出ガス中に含まれる酸素により再度酸化( $\text{V}^{4+} \rightarrow \text{V}^{5+}$ )されることで活性点の状態が元に戻り、反応サイクルが進む。いずれのメカニズムにおいても、バナジウムの活性点は、酸点として  $\text{NH}_3$  を吸着する反応点とレドックス反応により  $\text{NO}$  を還元する反応点から構成され各々が相互作用することで反応が起こるメカニズムとして表現されている。

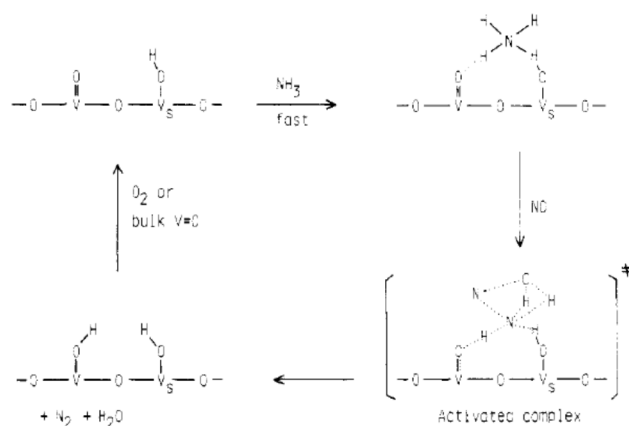


Fig. 1.25 SCR mechanism of NO reduction on the V-TiO<sub>2</sub> catalyst proposed by Inamoto and Miyamoto <sup>(101)</sup>

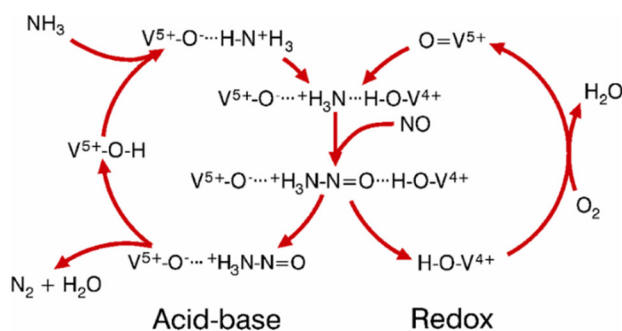
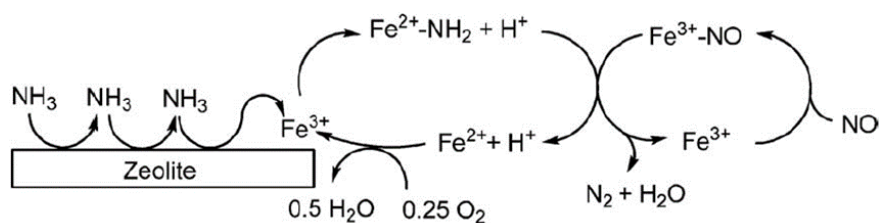
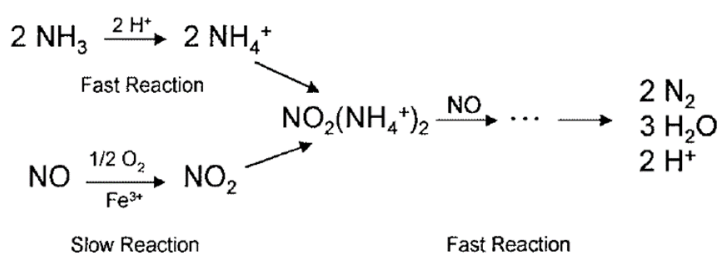


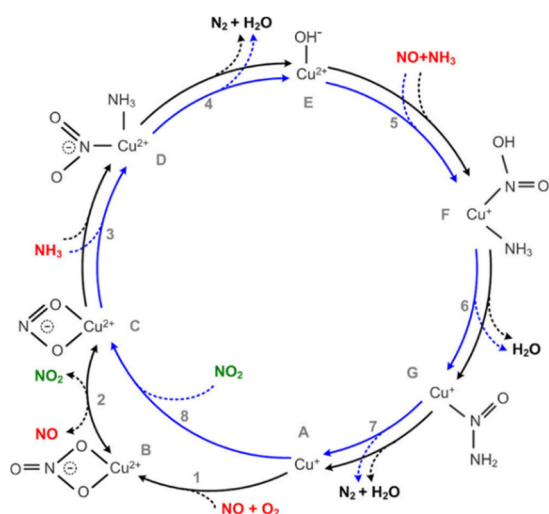
Fig. 1.26 SCR mechanism of NO reduction on the V-TiO<sub>2</sub> catalyst proposed by Topsøe <sup>(102)</sup>

## (2) Fe ゼオライト系 SCR 触媒の NO<sub>x</sub> 浄化メカニズム

Fe ゼオライト触媒では, Klukowski らが行った Fe ベータ触媒を用いた研究により, 図 1.27 に示す NO<sub>x</sub> 還元時に Fe の二価 (Fe<sup>2+</sup>) と三価 (Fe<sup>3+</sup>) の間でレドックス反応を伴う反応メカニズムが提案されている<sup>(103)</sup>. このメカニズムでは, 隣接する Fe<sup>3+</sup> の活性点に NO 及び NH<sub>3</sub> が吸着することで反応が進行する Langmuir-Hinshelwood 機構で表現するデュアルサイトメカニズムで NO<sub>x</sub> 浄化現象が表現されており, レドックス反応を伴わない Fe 活性点が一部存在する. 一方で, 触媒内での Fe の配置によっては NO<sub>x</sub> 浄化反応に 2 つの活性点が関与することが難しい場合もあると考えられ, 1 つの活性点のみで反応が進む可能性についても指摘されているが, 完全には解明されていない. また, Long らは, Fe-ZSM-5 触媒を用いた研究により, 図 1.28 に示すような Brønsted 酸点に吸着した NH<sub>3</sub> が NO<sub>x</sub> 浄化に関与するとする反応メカニズムを提案している<sup>(104)</sup>. 但し, Brønsted 酸点への吸着 NH<sub>3</sub> の反応に関しては, 金属活性点に比べて反応性を検討している研究が少なく, その NO<sub>x</sub> 浄化への関与に関するメカニズム解析は十分とはいえない.

Fig. 1.27 SCR mechanism of NO reduction on Fe-zeolite catalyst proposed by Klukowski <sup>(103)</sup>Fig. 1.28 Reaction scheme of SCR of NO with ammonia on Fe-ZSM-5 proposed by Long <sup>(104)</sup>(3) Cu ゼオライト系 SCR 触媒の NO<sub>x</sub> 浄化メカニズム

Cu ゼオライト触媒では、近年 Cu-Chabazite を用いた NO<sub>x</sub> 浄化反応のメカニズム解析が盛んに行われている。Cu の場合には NO<sub>x</sub> 還元時に Cu が一価 (Cu<sup>+</sup>) と二価 (Cu<sup>2+</sup>) の間でレドックス反応を伴う反応メカニズムが提唱され、Janssens らによって提案された反応メカニズムでは、図 1.29 に示すように、一つの Cu 活性点上で反応が進行する形で現象が表現され、この点が V-TiO<sub>2</sub> 系 SCR 触媒や Fe ゼオライト系 SCR 触媒と異なっている<sup>(105)</sup>。

Fig. 1.29 SCR mechanism of NO<sub>x</sub> reduction on Cu/Zeolite catalyst proposed by Janssens <sup>(105)</sup>

また、活性点の酸化側の反応についての詳細は異なるが、図 1.30 及び図 1.31 に示すように、Günter ら及び Gao らによっても同様に一つの Cu サイトでのレドックス反応により NO<sub>x</sub> が浄化される反応メカニズムが提案されている<sup>(106)(107)</sup>。一方で、Cu ゼオライト SCR 触媒内にも Brønsted 酸点が存在し、その NO<sub>x</sub> 浄化反応への寄与は小さいとされているが、解析条件が限られており、RDE を想定した使用条件における解析は十分であるとは言えない。

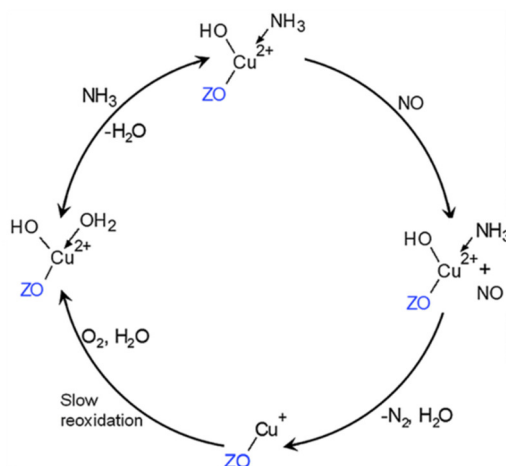


Fig. 1.30 Mechanism of NO reduction on Cu/Zelite catalyst proposed by Günter <sup>(106)</sup>

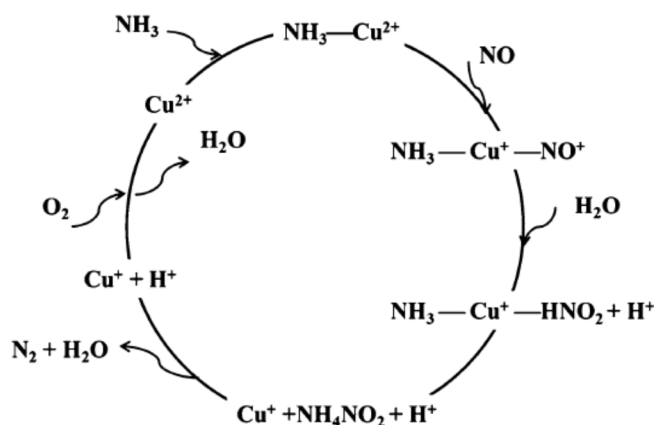


Fig. 1.31 Mechanism of NO reduction on Cu/Zelite catalyst proposed by Gao <sup>(107)</sup>

このように、各触媒内における NO<sub>x</sub> 還元メカニズムは活性点金属のレドックス反応を伴う点は共通であるが、各反応ステップについては、それぞれに特有なステップで構成される。自動車用として最も普及する Cu-Chabazite 触媒については、各反応ステップの詳細について、現在も研究が行われている段階であり、依然として未解明な部分も存在する。また、Cu-chabazite 触媒の反応解析は、基本となる NO<sub>x</sub> 還元反応を題材に行われているものが多く、NO<sub>x</sub> 浄化反応への影響が大きい NH<sub>3</sub> 酸化反応や NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 生成反応についての研究例も少ないのが現状となっている。



### 1.2.3 NH<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub> 選択還元触媒のモデリング

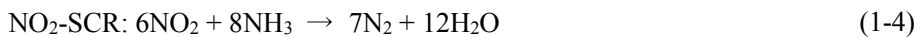
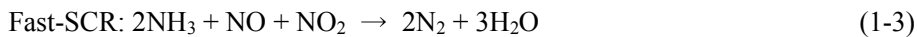
NH<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub> 選択還元触媒のモデリングは、1990 年代頃から V-TiO<sub>2</sub> 系 SCR 触媒を対象に実施され、その後、触媒材料技術の発展と共に 2000 年代以降は Fe ゼオライト SCR 触媒及び Cu ゼオライト SCR 触媒へと適用範囲が拡大されると共に、モデルの表現力も着実に進化してきた。また、ストレートフロー型モノリス触媒を対象にしたモデリングに加え、2010 年代頃からは SCR 触媒と DPF 触媒を一体化した SCR/DPF 触媒を対象としたモデリングも行われている。触媒のモデリングは、反応ガス成分の活性点までの移動を解く物質輸送モデルと活性点における反応現象を解く化学反応モデルから構成される。本研究ではこれらの内、化学反応のモデリングを研究対象としており、以下に、化学反応のモデリングの研究状況と現状の課題について整理する。

#### (1) 化学反応のモデリング

自動車用触媒内における化学反応は、式(1-1)で表されるアレニウス式で表される反応速度定数  $k$  を用い反応速度を表現するモデルとして発展し、SCR 触媒だけでなく TWC 触媒等のモデルも含め様々な自動車用触媒における反応のモデリングに適用されている。ここで、 $A$ : 前頻度因子、 $R$ : 気体定数、 $T$ : 絶対温度である。

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1-1)$$

NH<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub> 選択還元反応においては、NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 比率によって NO<sub>x</sub> 浄化反応性が変化することから、これまでの多くのモデルにおいて、それぞれ Standard-SCR, Fast-SCR, NO<sub>2</sub>-SCR と呼ばれる下記の 3 つの総括反応式を用いて NO<sub>x</sub> 浄化現象を表現する反応モデルが構築されてきている。現状、企業における排出ガス後処理システムの開発等で応用的に使用されるモデルの多くもこれらの反応式を用いてモデルが構成されていることが多い。



また、自動車からの排出ガスは時間と共にガス成分の濃度や流量及び温度が様々なに変化するため、このような条件下における触媒内での NO<sub>x</sub> 浄化現象を解くためには、モデル上で過渡的な現象を表現することが必要となる。NH<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub> 選択還元触媒においては、前項で示したようにガス成分が活性点に吸着することで NO<sub>x</sub> 浄化反応が進行することから、触媒内でのガス成分の吸着脱

離を表現する形で過渡現象を表現するモデルが構築されている。特に、活性点での  $\text{NH}_3$  の吸着脱離現象を表現することで過渡的な  $\text{NO}_x$  浄化挙動を表現可能としたモデルが提案され、様々な SCR 触媒モデルに採用されている<sup>(108)-(117)</sup>。

## (2) マルチ反応サイトモデル

モデル開発当初においては、触媒内に一種類の反応点のみを設定するシングル反応サイトモデルで反応モデルが構築された<sup>(108)-(110)</sup>。一方で、規制の強化と共に現象を表現する必要のある温度範囲が広がっていくと、全ての温度範囲で現象を表現することが難しくなり、異なる特性を持つ複数の活性点を設定するマルチサイトモデルが提案された。Sjövall らは Fe ゼオライトを用いた研究にてメインの反応サイトの他に低温域での反応に関与する反応サイトを設定することで、副反応を含めた低温域でのモデルの表現力が向上するデュアルサイトモデルを構築し、その効果を報告している<sup>(111)</sup>。また、Colombo らは、Fe ゼオライトを用いた研究で、デュアルサイトモデルにて触媒内部の吸着  $\text{NH}_3$  の反応への関与をより詳細に表現するモデルを報告している<sup>(112)</sup>。更に、Olsson らは、Cu-Chabazite 触媒を用いてメインの反応サイトに加えて高温域及び低温域での現象を表現するための反応サイトを別々に設定するトリプルサイトモデルを提案し、高温域まで含めた幅広い温度域で現象を表現可能なことを報告している<sup>(113)</sup>。一方で、これらのモデルでは、高温域や低温域にて各活性点と反応の関係が、実際の触媒内の状態に基づいて表現されていない。そのため、劣化や触媒諸元変更等により触媒内の活性点特性が変化した際にその影響を直接反映し難く、反応パラメータの合わせこみにより表現する部分が多くなってしまうと考えられる。これらの課題は、各反応点における反応が総括反応にて表現されているため、各触媒における活性点と反応の関係を正確に記述できていないためであると考えられる。一方で、総括反応を分解して考える素反応モデルについての研究も行われている。

## (3) 詳細反応モデル

Yamauchi らは、図 1.32 に示す Tranconi らが Fe-ZSM-5 触媒を用いた解析により提案した  $\text{NH}_3$ - $\text{NO}_x$  選択還元の詳細反応スキーム<sup>(114)</sup>を元に構築した反応モデルを報告している<sup>(115)</sup>。このモデルでは、 $\text{NH}_3$  吸着点に加え、塩基点を設定することで  $\text{NO}_x$  成分の吸着を考慮し、吸着した  $\text{NH}_3$  と吸着  $\text{NO}_x$  成分の反応として  $\text{NH}_3$ - $\text{NO}_x$  選択還元を表現し、これらの足し合わせにより総括反応が表現される。また、これらの吸着種により副反応も表現可能となっている。一方で、各成分が吸着する反応点と実際の触媒内に存在する活性点の関係については明確に表現されていない。

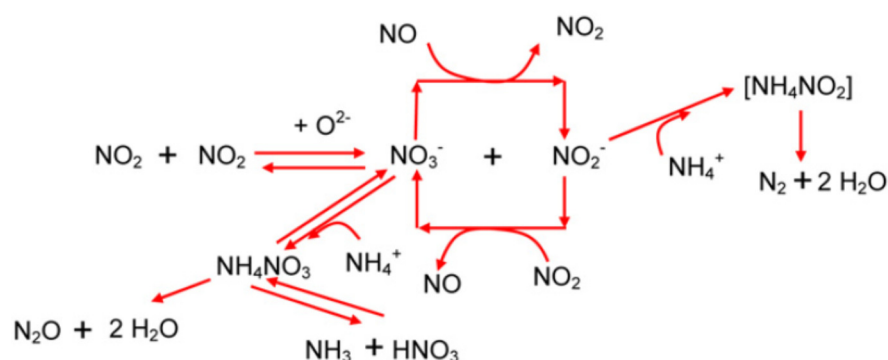


Fig. 1.32 Reaction scheme for NO/NO<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> SCR at low temperature on Fe-ZSM-5 catalyst proposed by Tronconi <sup>(114)</sup>

触媒内部の実際の活性点に基づく反応のモデリングとしては, Tronconi らが V-TiO<sub>2</sub> 系 SCR 触媒のデュアルサイトメカニズムを考慮して各反応点の低温域での現象をモデリングした例<sup>(116)</sup>や, Sjövall らが Cu-ZSM-5 触媒を用いて, Cu の活性点と Brønsted 酸点の違いを考慮した反応モデルが報告されている<sup>(117)</sup>. しかしながら, Cu ゼオライト触媒を用いたモデリングにおいては, Cu のレドックス状態の違いについては考慮されていない. また, 自動車用として現在最も主流となっている Cu-Chabazite 触媒を対象とした反応モデル<sup>(113)</sup>では, 依然として総括反応を用いたモデリングに留まっている.

### 1.3 本研究の目的

本節では、先行研究を踏まえて本研究で取り組む課題を整理し、研究目的を明確化する。本研究では、将来的にも重要な役割を果たしていくと考えられるリーン NO<sub>x</sub> 浄化技術として有望な NH<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub> 選択還元技術について、今後とも主流になると考えられる Cu ゼオライト系触媒を対象に、自動車用後処理システムでの使用条件と共に、図 1.33 に示すような RDE 規制を考慮した使用領域において、触媒内部の反応点の種類と構造に基づいて反応現象の解明を行うことで、対策技術の開発に貢献する知見を得ると共に、将来的にモデルベース開発に資する反応速度パラメータの合わせ込みに頼らない普遍的な反応モデル構築のための知見を得ることを目的とする。

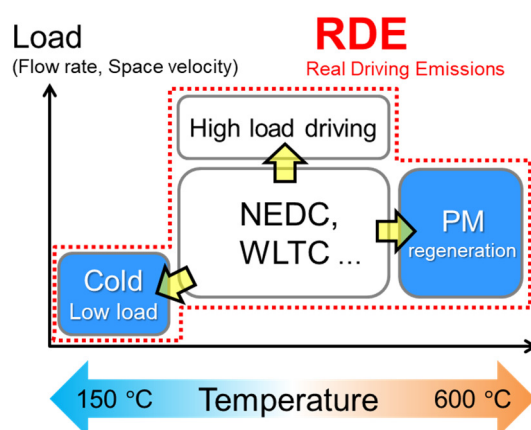


Fig. 1.33 Usage conditions of SCR catalyst assuming RDE

また、図 1.34 に示すように、Cu 活性点上での NO<sub>x</sub> 還元反応に加えて、先行研究での検討例の少ない Brønsted 酸点上での反応及びこれらの活性点の相互作用について副反応の影響を含めて検討を行う。具体的には、以下に示す 3 つの観点で研究を展開する。

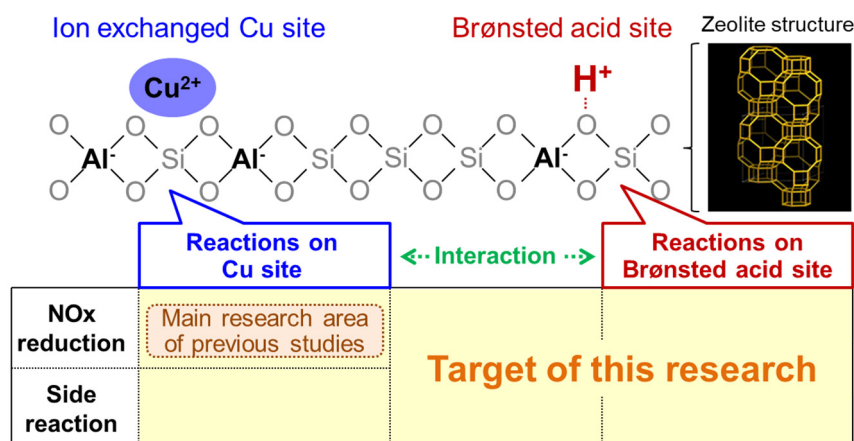


Fig. 1.34 Target area of this research and research area that previous studies mainly focused

### 1.3.1 Cu ゼオライト系 SCR 触媒における NO<sub>x</sub> 浄化現象解析

現在、自動車用の NH<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub> 選択還元触媒としては、Cu-Chabazite 触媒が主流となっており、Cu 活性点が一価 (Cu<sup>+</sup>) と二価 (Cu<sup>2+</sup>) の間でのレドックス反応を起こす NO<sub>x</sub> 浄化反応メカニズムが明らかになってきている。しかしながら、Cu-Chabazite 触媒における Cu 活性点上の詳細反応ステップは現在も研究が進められている段階であると共に、Cu ゼオライト系触媒内に存在する Brønsted 酸点の NO<sub>x</sub> 浄化反応への関与及び Cu 活性点との相互作用については直接的に解析している研究例が少ない。また、自動車用触媒で使用される条件での現象解析及びメカニズム検証を十分に行っているとは言い難い。特に、RDE 規制を想定した際に重要となる冷間始動後に相当する 200 °C 未満の低温域や PM 再生運転中等に相当する 500 °C 以上の高温域では、現状、Cu ゼオライト触媒においても NO<sub>x</sub> 浄化活性が低下してしまうため、このような温度域を含めた条件下における Cu 活性点及び Brønsted 酸点上での反応メカニズムに関する知見を得ることは、触媒材料技術及び排出ガス後処理システム構築の両面で対策技術を検討する際に有用になると考えられる。そこで、Cu ゼオライト系 SCR 触媒における NO<sub>x</sub> 浄化メカニズムに関して解析が不足している自動車での使用条件を考慮した現象解明と、Cu ゼオライト系 SCR 触媒における Brønsted 酸点の NO<sub>x</sub> 浄化反応への関与と Cu 活性点との相互作用の解明に取り組む課題とし、第 2 章で 200 °C 未満の低温域における現象解明を、第 3 章で低温域から 500 °C 以上の高温域にかけての温度影響の解明をそれぞれ実施する。

### 1.3.2 Cu ゼオライト系 SCR 触媒における副反応現象解析

Cu ゼオライト系 SCR 触媒における NO<sub>x</sub> 浄化反応時には、低温域における NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 生成分解反応及び高温域における NH<sub>3</sub> 酸化反応がそれぞれ主要な副反応となるが、これまでの Cu ゼオライト系 SCR 触媒を用いた研究では、主反応である NO<sub>x</sub> 浄化反応のメカニズム解明に着目したものが多く、これらの反応については解析が不足している。一方で、RDE 規制で求められる温度域での現象を正確に把握するためには、これらの反応の影響を正確に把握することは必須となる。そこで、Cu 活性点及び Brønsted 酸点との関係を考慮しながら、第 4 章で NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> の生成分解反応の解析を、第 5 章で NH<sub>3</sub> 酸化反応の解析をそれぞれ実施する。

### 1.3.3 Cu ゼオライト系 SCR 触媒の反応のモデリング

SCR 触媒の反応モデルは、NH<sub>3</sub> 吸着脱離モデルをベースに、NH<sub>3</sub> 吸着サイトとなる反応点を複数設定するマルチサイト化で現象を表現できる温度範囲の拡大が行われると共に、総括反応を

素反応に分解することで、主反応と副反応の関係を詳細に表現するアプローチが検討されてきた。一方で、これまでのアプローチは、触媒内での活性点と反応現象に関する情報が不足する中で、便宜的に反応点を設定したことが多い。そのため、実際の触媒内の活性点とモデル上で表現している活性点の関係が一致しておらず、一つの活性点に複数の種類の活性点の平均的な特性が与えられる場合や、本来一つの活性点が果たす役割が複数の活性点を用いて表現されている場合がある。そのため、劣化等の触媒内状態の変化に基づく特性変化を実際の触媒構造の変化に基づいて変更し難いことに加え、モデル同定の際に実際の反応速度パラメータとは異なるパラメータで表現しないと実現象を表現することができない。また、総括反応モデルでは、複数の活性点における素反応が関与している場合に正確に現象を表現することが難しい。これらは、触媒内の現象を正確に表現できないことに加え、触媒諸元の変更毎にモデルを一から同定することに繋がり、モデル同定工数の増大に繋がってしまう。そこで、これらの点を課題とし、第6章では、Cu 活性点とBrønsted 酸点それぞれの活性点上における NO<sub>x</sub> 浄化反応及び副反応を Cu のレドックス状態の違いを考慮した詳細反応メカニズムに基づいて表現する反応のモデリングについて検討する。

以上、各項目における検討内容についてのまとめを図 1.35 に示す。

Temperature range			< 200 °C	≥ 200 °C
NH <sub>3</sub> supplying method			Pre-adsorbed	Supplied simultaneously with NO <sub>x</sub>
Experimental	NO <sub>x</sub> reduction	NO reduction (Standard-SCR)	Chapter 2	Chapter 3
		NO <sub>2</sub> reduction (Fast-SCR, NO <sub>2</sub> -SCR)		
	Side reaction		Chapter 4 (NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> formation)	Chapter 5 (NH <sub>3</sub> oxidation)
Modeling			Chapter 6 (Standard-SCR, NH <sub>3</sub> oxidation)	

Fig. 1.35 Examination contents in each chapter

## 1.4 本論文の構成

本論文は、以下に示す全7章から構成される。

第1章は、序論として研究背景と先行研究について示すと共に、取り組む課題と研究目的を明確化する。研究背景として、自動車の環境問題への対応の中での内燃機関の位置付けについてエネルギー問題との関わりを考慮しつつ、その必要性を論じると共に、内燃機関の燃費向上技術の開発状況、排出ガス規制の動向及び排出ガス後処理技術のこれまでの進化を考慮し、本研究で取り組むリーン NO<sub>x</sub> 浄化技術としての NH<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub> 選択還元技術の重要性を明確化する。先行研究の調査では、NH<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub> 選択還元型触媒技術の開発状況に加え、現在最も普及する Cu ゼオライト触媒についての反応現象の解析とモデリングの研究状況について整理する。そして、今後求められる Real driving emission (RDE) 規制を考慮した際に先行研究で不足する観点を指摘し、これらを解明する現象解析とそれに基づく Cu ゼオライト系 NH<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub> 選択還元型触媒のモデリングを研究目的と位置付ける。

第2章では、RDE 条件での NO<sub>x</sub> 浄化で考慮する必要がある冷間始動後から還元剤(Urea)供給開始までの低温域における NO<sub>x</sub> 浄化において重要となる吸着 NH<sub>3</sub> による NO<sub>x</sub> 浄化反応についての解析結果を示す。Cu-ZSM-5 触媒及び Cu を含まない H-ZSM-5 触媒を用い、吸着 NH<sub>3</sub> と NO<sub>x</sub> の 150 °C での反応性についてモデルガス装置を用いて解析することで、Cu 活性点及び Brønsted 酸点それぞれにおける NO<sub>x</sub> 浄化反応性の違いを明らかにすると共に、それぞれ異なる反応メカニズムで NO<sub>x</sub> が浄化されていることを明らかにする。また、反応時の O<sub>2</sub> の有無による NO<sub>x</sub> 浄化性の違いを解析し、Cu の活性点は酸化状態の違いによって反応経路が異なることを明らかにする。これらの結果を定量的に評価することで低温域での吸着 NH<sub>3</sub> と NO<sub>x</sub> の反応において考慮すべき反応スキームを明確化すると共に、Cu-Chabazite 触媒を用いた解析で、解析した反応メカニズムがゼオライトの種類によらず適用可能であることを検証する。

第3章では、現在、実用触媒として広く普及している Cu-Chabazite 触媒を用いて NO<sub>x</sub> 浄化反応への温度影響を Standard-SCR, Fast-SCR 及び NO<sub>2</sub>-SCR 条件において 150 °C ~ 600 °C の幅広い温度域で解析した結果を示す。各温度条件では NO<sub>x</sub> 浄化反応試験に続けて窒素ガス雰囲気での昇温脱離試験(Temperature Programed Desorption: TPD)を行い、TPD 試験中の脱離成分を解析することで NO<sub>x</sub> 浄化反応中の触媒内の状態の温度域による違いを明らかにする。また、Cu を含まない H-Chabazite 触媒、及び Brønsted 酸点を意図的に低減した Cu-Chabazite 触媒を用いて、ベースの Cu-Chabazite 触媒と反応性を比較することで Brønsted 酸点上での NO<sub>x</sub> 浄化反応の温度影響及び Cu の活性点との相互作用について検討を行う。Standard-SCR 条件に

においては、各温度条件において  $O_2$  の有無による  $NO_x$  浄化反応性の違いを解析することで、温度域により  $NO_x$  浄化反応中の  $Cu$  の酸化状態が異なることを示し、低温域と高温域で  $NO_x$  浄化の反応経路が変化することを明らかにする。Fast-SCR 条件においては、 $N_2O$  の生成まで含め  $NO$  と  $NO_2$  の反応性を解析することで、 $NO_2$  が存在することでの Standard-SCR 条件からの  $NO$  の反応性の変化、及び  $NO$  と  $NO_2$  それぞれの反応経路について検討を行う。また、 $NO_2$ -SCR 条件においては、 $NH_3$  と  $NO_x$  の反応量を定量的に解析することで、Fast-SCR 条件からの  $NO_2$  の反応性の変化について検討する。これらの結果を定量的に評価することで、各  $NO_x$  成分の浄化における  $Cu$  の活性点及び Brønsted 酸点の寄与について明らかにすると共に、各温度条件及びガス条件にて支配的に考慮すべき  $NO_x$  浄化反応スキームを明確化する。

第4章においては、低温域における主な副反応である硝酸アンモニウム ( $NH_4NO_3$ ) の生成反応について解析を行う。モデルガス試験装置及び触媒テストピースを用い、Urea-SCR システムにおける低温域での  $NO_x$  浄化で想定される吸着  $NH_3$  と  $NO_x$  の反応による影響を解析すると共に、還元剤供給時の影響についても検討を行う。 $NH_4NO_3$  の生成量は  $NO_x$  との反応試験後に続けて実施する窒素ガス雰囲気での TPD 試験中の亜酸化窒素 ( $N_2O$ ) 生成量により解析する。吸着  $NH_3$  による反応では、 $Cu$ -ZSM-5 触媒と H-ZSM-5 触媒を用いた解析から、主に  $Cu$  活性点への吸着  $NH_3$  が  $NO_2$  と反応することで  $NH_4NO_3$  が生成することを明らかにする。更に、 $NH_3$  が吸着する  $Cu$  活性点の酸化状態の影響についても検討し、主に、二価の  $Cu$  活性点に吸着する  $NH_3$  が  $NH_4NO_3$  生成に関与する可能性を定量的に示す。また、 $Cu$ -Chabazite 触媒を用いた解析も行うことで、異なるゼオライト種においても同じメカニズムで反応が進む可能性について検証する。供給  $NH_3$  による反応では、 $NO_2$  に由来する  $HNO_3$  成分に対して気相の  $NH_3$  が作用することで  $NH_4NO_3$  が生成することを実験的に示し、 $Cu$  活性点では異なる2つの反応経路にて  $NH_4NO_3$  が生成する可能性について議論する。また、H-Chabazite 触媒に対して  $NH_3$  と  $NO_2$  を同時に供給する際の  $NH_4NO_3$  の生成性を解析することで、 $Cu$  以外の  $NH_4NO_3$  生成の反応点についても検討し、各  $NH_4NO_3$  生成経路における反応スキームを明確化する。

第5章では、副反応として高温域での  $NO_x$  浄化への影響が大きい  $NH_3$  酸化反応について、触媒テストピース及び触媒粉末を用いて解析を行った結果を示す。モデルガス実験装置で評価した  $Cu$ -Chabazite 及び H-Chabazite の反応性の違いから  $NH_3$  酸化への  $Cu$  の関与を示すと共に、触媒粉末を用いて X 線吸収微細構造 (X-ray absorption fine structure: XAFS) のその場 (In-situ) 解析と質量分析法 (Mass spectrometry: MS) の計測を同時に実施することで、反応時の触媒内部の変化と生成ガス成分の関係を時系列で解析し、イオン交換  $Cu$  は  $NO_x$  浄化の主要な反応



点として機能する一方で、 $\text{NH}_3$ 酸化温度域にてCuの二量体を形成すると共に $\text{NH}_3$ 酸化の反応点にもなることを明らかにする。また、300 °C付近と500 °C以上の温度域では、それぞれ特性の異なるCuの二量体が形成され、これらが温度域毎に $\text{NH}_3$ 酸化反応性が変化する原因となる可能性を示す。更に、 $\text{NH}_3$ 酸化反応時の副生成物であるNOの生成性について、触媒粉末を用いて赤外拡散反射分光法(Diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy: DRIFTS)のIn-situ解析とMSの同時計測を行い、特に500 °C以上の高温域にてBrønsted酸点がNOの生成に関与することを明らかにしている。また、MSによる詳細解析にて300 °C付近～500 °Cにかけて、 $\text{NH}_3$ 酸化反応中に $\text{N}_2$ に加えて副生成物のNOの生成を確認し、Cu-Chabazite触媒における $\text{NH}_3$ の酸化は、NOへの酸化を経由するThe internal selective catalytic reduction (i-SCR) mechanismで反応が進んでいることを検証する。

第6章では、前章までに行った各反応メカニズムの解析結果を基に、Cuゼオライト触媒内で起こる反応のモデル化について検討する。本研究で構築する反応モデルでは $\text{NO}_x$ 浄化反応に伴うCu活性点の酸化還元(レドックス)状態の変化(一価/二価)、及びCu活性点とは異なる反応性を持つBrønsted酸点を考慮するため3種類の活性点を設定する。そして、これらに対して拡張した $\text{NH}_3$ 吸着脱離モデルを適用すると共に、Cu活性点のレドックスを考慮した詳細反応及びBrønsted酸点上の反応を考慮して $\text{NO}_x$ 還元反応をモデル化する。これにより、各活性点における吸着 $\text{NH}_3$ の反応性の違いが表現可能となり、温度域毎の反応経路の違いを表現できるようになることを示す。また、 $\text{NH}_3$ 酸化反応をi-SCR mechanismに基づきモデル化することで、副生成物のNOを含め表現され、高温での $\text{NO}_x$ 浄化現象が正確に表現可能となることを示す。更に、本モデルで数値的に算出される $\text{NO}_x$ 還元の活性化エネルギーは、Cu-Chabazite触媒に特有な活性化エネルギー値と良く一致し、触媒内の活性点状態を詳細に表現するモデリングを行うことで、将来的にモデルの合わせ込みが低減される可能性についても示している。最後に、本研究と同時期に実施された最新の研究内容(温度域によるCu活性点の水和(低温)と脱水(中高温)状態の変化)をモデルに導入することで、低温から高温まで過渡的に温度が変化する条件(Standard-SCR条件)において $\text{NO}_x$ 浄化現象を表現できることを示す。

第7章では、各章で得られた成果を総括すると共に、Cuゼオライト系 $\text{NH}_3$ - $\text{NO}_x$ 選択還元触媒を用いた排出ガス後処理技術領域の今後の研究展望について述べる。

## 第2章 吸着 NH<sub>3</sub> による NO<sub>x</sub> 浄化反応のメカニズム解析

### 2.1 まえがき

実路走行を想定した RDE (Real driving emission) 条件において排出ガス中の NO<sub>x</sub> を低減するためには、冷間始動後の低温域から PM 再生条件のような高温域まで幅広い使用条件において高い NO<sub>x</sub> 浄化性能が求められ、これらの条件での NO<sub>x</sub> 低減が従来以上に重要となる。本章では、この内、冷間始動後の低温域における NO<sub>x</sub> 浄化について検討を行う。現在、自動車用のリーン NO<sub>x</sub> 浄化技術としては、Urea-SCR システムが最も普及している。このシステムでは、図 2.1 に示すように還元剤である Urea 水の供給を、主に Urea の加水分解反応が進む 200 °C 以上の温度域で実施するが、200 °C 未満の温度域においては Urea 水の添加を実施せず、SCR 触媒に予め吸着させた NH<sub>3</sub> により NO<sub>x</sub> を浄化する方法がとられることが多い。

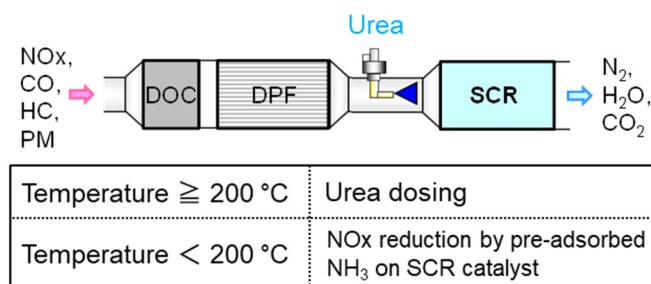


Fig. 2.1 Urea dosing strategy and NO<sub>x</sub> reduction at low temperature by Urea-SCR system

自動車用 SCR 触媒として最も採用されている Cu ゼオライト触媒における NO<sub>x</sub> 浄化反応は、これまでに Cu 活性点上での反応メカニズムが主に解析され、その反応メカニズムが明らかになってきている<sup>(105)(106)</sup>。一方で、200 °C 未満の温度域における Urea-SCR システムでの使用条件に相当する吸着 NH<sub>3</sub> による NO<sub>x</sub> 浄化反応に着目して解析を行っている研究例は少ない。そこで本章では、このような条件において重要な役割を果たす SCR 触媒への吸着 NH<sub>3</sub> による NO<sub>x</sub> 浄化現象について解析を行うことで、Urea-SCR システムを用いた際の低温域における NO<sub>x</sub> 浄化反応性の向上及び反応のモデル化を検討する際に必要となる反応メカニズムに関する知見を得ることを目的とする。具体的には、図 2.2 に示す Cu ゼオライト触媒内に存在する Cu 活性点及び Brønsted 酸点における吸着 NH<sub>3</sub> と NO<sub>x</sub> の反応を解析し、各活性点での反応メカニズムの違いを明らかにすると共に、各反応点での吸着 NH<sub>3</sub> による NO<sub>x</sub> 浄化現象を表現する反応スキームの明確化を行う。

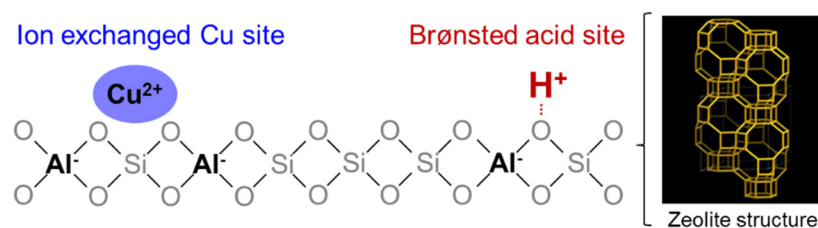


Fig. 2.2 Reaction sites in Cu/Zeolite catalysts

## 2.2 実験手法

本章では、自動車排出ガスの模擬ガスを供給可能なモデルガス試験装置及び自動車用触媒のテストピースを使用し、吸着 NH<sub>3</sub> と NO<sub>x</sub> の反応を 150 °C で解析する。また、これらの結果を定量的に解析することで、各活性点での吸着 NH<sub>3</sub> と NO<sub>x</sub> の反応メカニズムについて検討を行う。

### 2.2.1 供試触媒諸元

本研究で用いた供試触媒の諸元及び触媒材料諸元を表 2.1 に、触媒テストピースの写真を図 2.3 に示す。セラミック製基材に触媒成分をコーティングした自動車用触媒を用い、フルサイズ触媒から解析用にテストピースを切り出して用いた。担持触媒成分には Cu ゼオライト触媒として広く研究に使用される Cu-ZSM-5 を用い、反応における Cu の影響を解析するためにゼオライトのみの H-ZSM-5 を用いた触媒 C も評価した。また、ゼオライト種の違いによる影響について検討を行うため、自動車用として最も普及する Cu-Chabazite 触媒 D、及び Cu の影響解析用の E を用いて評価を実施している。性能安定化のための初期熱処理としては、触媒劣化の影響をできるだけ排除するために、触媒材料のベースとなる ZSM-5 及び Chabazite が共にゼオライト骨格構造を保つことが可能な 550 °C の大気雰囲気下で 3 時間処理した。

Table 2.1 Specifications of Catalyst samples

Sample	A	B	C	D	E
Catalyst material	Cu-ZSM-5	Cu-ZSM-5	H-ZSM-5	Cu-Chabazite	H-Chabazite
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38.0	38.0	38.0	24.7	24.7
Cu wt. %	2.88	2.88	0	3.25	0
Substrate type	Filter	Flow-Through	Flow-Through	Flow-Through	Flow-Through
Substrate material	SiC	Cordierite	Cordierite	Cordierite	Cordierite
Cell density cpsi	350	400	400	400	400
Channel ratio	0.8	–	–	–	–
Coat g/L	100	80	80	80	80
Aging condition	550 °C × 3 h (Air)	550 °C × 3 h (Air)	550 °C × 3 h (Air)	550 °C × 3 h (Air)	550 °C × 3 h (Air)

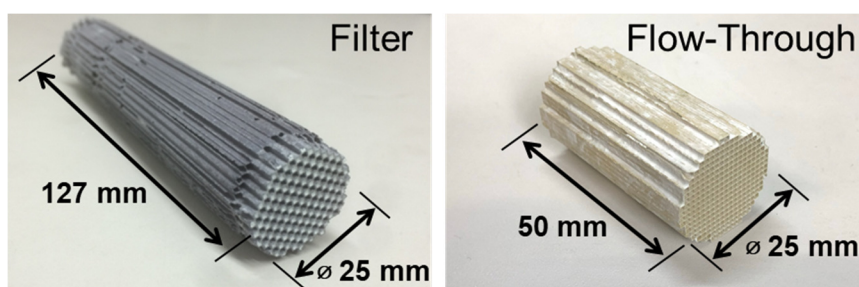


Fig. 2.3 Photographs of catalyst test piece

### 2.2.2 モデルガス試験装置

本研究で用いたモデルガス試験装置(堀場製作所製: SIGU-1000)の概要図及び諸元について、それぞれ図 2.4 及び表 2.2 に示す。本試験装置は、RDE を想定した幅広い温度と流量条件において、自動車排出ガスの模擬ガスを供給可能としている。総流量は  $20 \sim 105 \text{ L/min}$ 、触媒入ガス温度は最大  $600^\circ\text{C}$  まで設定可能であり、ガス組成と流量及び温度をそれぞれ独立して段階的にコントロールし、簡易的な過渡試験も実施可能な装置である。一酸化窒素( $\text{NO}$ )、二酸化窒素( $\text{NO}_2$ )、酸素( $\text{O}_2$ )、アンモニア( $\text{NH}_3$ )、亜酸化窒素( $\text{N}_2\text{O}$ )、一酸化炭素( $\text{CO}$ )、二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )、プロピレン( $\text{C}_3\text{H}_6$ )、水蒸気( $\text{H}_2\text{O}$ )及び窒素( $\text{N}_2$ )が供給可能であり、ガス成分は触媒上流と下流で同時にサンプリングすることが可能である。また、温度と圧力は触媒の入口側及び出口側でそれぞれ計測可能であり、各サンプルガス濃度、温度及び圧力は時系列データとして取得可能である。ガス分析装置には、フーリエ変換赤外分光 (FTIR) 法ガス分析装置(堀場製作所製: MEXA-ONE-FT)を用いた。ガス分析装置の諸元を表 2.3 に示す。

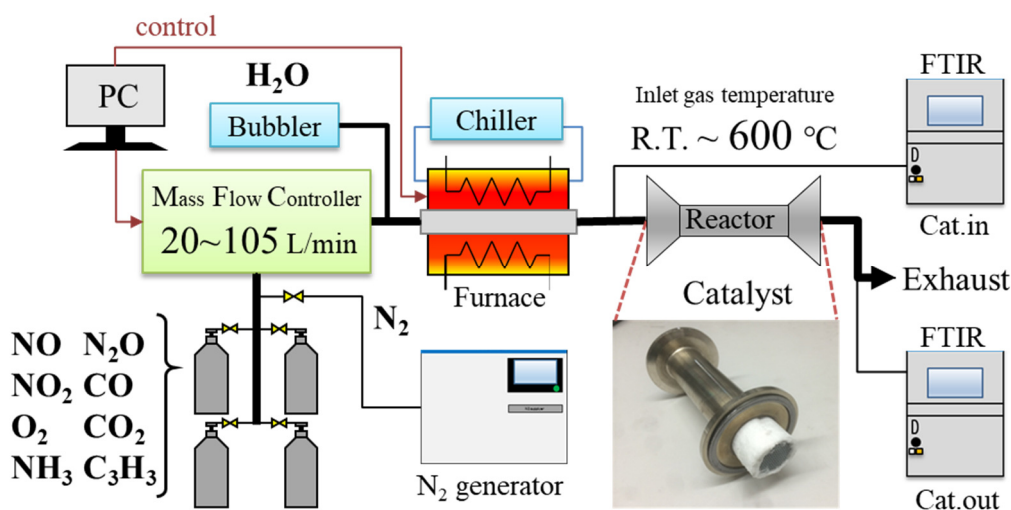


Fig. 2.4 Schematic depiction of the synthetic gas bench system

Table 2.2 Details of the synthetic gas bench system specifications

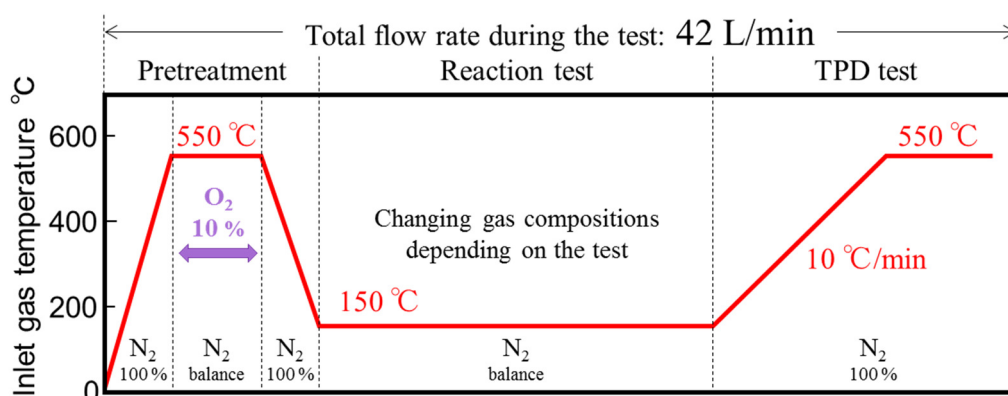
Manufacturer	HORIBA
Name	SIGU-1000
Power supply / Voltage, Ampere	AC 200 V / 50 Hz, 150A
Installation environment	Ambient temperature: 15 °C~35 °C Humidity: relative humidity within 80 %
Maximum flow rate	105 L/min (at 25 °C, 1013 hPa Wet base)
Supply pressure	200 kPa~300 kPa (Gage)
Flow rate control method	Mass flow controller (MFC)
Mixing method	Flow Measuring Method
Flow rate accuracy	± 1 % F.S. (MFC unit specification)
Flow rate repeatability	± 0.2 % F.S. (Flow rate < 50ml/min, MFC unit specification) ± 0.5 % F.S. (Flow rate ≥ 50ml/min, MFC unit specification)
Flow rate stability	± 1 %/hour
Water addition section	
Addition method	Direct vaporization method (Pumped with N <sub>2</sub> gas)
Dilution gas	Test gas generated in the system
Mixing method	Flow Measuring Method
Flow rate accuracy	± 2 % F.S. (LMFC unit specification)
Flow rate repeatability	± 1 % F.S. (LMFC unit specification)
Test gas flow section	
Split flow accuracy	± 8 %
Flowmeter	3 units of Venturi flow meter (FS 40, 80 × 2 L/min at 25 °C, 1013hPa, Dry air base)
Flow rate control	Feedback control by flow control valve
Heating section	
Heating method	Direct heating by infrared furnace
Temperature setting range	R.T.~700 °C (Catalyst inlet thermocouple temperature)
Heating rate	Maximum 50 °C/min
Reactor section	
Temperature measurement	Inlet and outlet of catalyst sample
Test piece size	φ: 15~40 mm × L: 60~200 mm

Table 2.3 Details of FT-IR gas analyzer specifications

Manufacturer	HORIBA
Name	FTIR Motor Exhaust Gas Analyzer
Type	MEXA-ONE-FT
Power supply / Voltage	AC 200 V / 50 Hz
Measurement species	CO, CO <sub>2</sub> , NO, NO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , HCHO, HCOOH, CH <sub>3</sub> OH, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , THC, O <sub>2</sub>
Measurement method	FT-IR method (without THC) FID method (THC)
Sample gas range	3.0 ± 0.5 L/min
Calibration gas line response speed (T5-90)	NO <sub>x</sub> : < 1.5 s, NH <sub>3</sub> : < 3.0 s (Flow rate: 3.0 L/min by Calibration gas inlet)
Sample line response speed (T5-90)	NO <sub>x</sub> : < 3.0 s, NH <sub>3</sub> : < 20 s (Flow rate: 3.0 L/min by 6 m sample gas line inlet)
Noise	Within 2.0 % F.S. (NO <sub>x</sub> )
Straightness	Within ± 1.0 % F.S.
Repeatability	Zero point: ± 0.5 % F.S. Span point : ± 0.5 %
Drift	Zero point: ± 1.0 % F.S. (Within 8 hours) Span point : ± 1.0 % (Within 8 hours) (Ambient temperature change within ± 2 °C)
Installation environment	Ambient temperature: 5-40 °C Humidity: relative humidity within 80 %

2.2.3 吸着 NH<sub>3</sub> による NO<sub>x</sub> 浄化反応性解析試験方法

試験方法の概略図を図 2.5 に示す。試験は、前述のモデルガス試験装置及びテストピースを用いて実施する。最初に 550 °C の O<sub>2</sub> 共存雰囲気中で前処理を実施した後、150 °C まで降温させて一定温度の下で反応試験 (Reaction test) を実施する。反応試験の後は TPD (Temperature Programmed Desorption) 試験を行い、触媒出口側で観察される脱離成分から触媒への吸着成分を解析すると共に、吸着 NH<sub>3</sub> による NO<sub>x</sub> 浄化反応現象についても解析を行う。次節での各種反応解析試験におけるガス組成及び濃度は、表 2.4 に示す条件で設定し、各試験での解析内容に合わせてガス組成の種類と順序を任意に組み合わせ、試験パターンを組み立てている。各試験の詳細については、次節にて述べる。また、反応試験中にガス組成を切り替える場合には、各試験区間において狙いの成分濃度が触媒出側で安定することを確認してから次のガス組成に切り替えるように試験時間を調整している。評価時のガス流量は、サンプル A で SV:  $4.0 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ , サンプル B~D で SV:  $1.0 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$  となる 42 L/min で実施した。

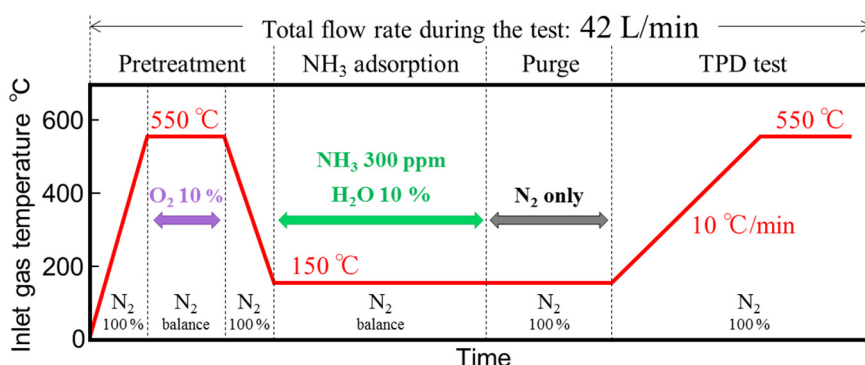
Fig. 2.5 Experimental test procedure to investigate the reactivity of adsorbed NH<sub>3</sub> and NO<sub>x</sub>Table 2.4 Gas compositions and concentrations during reaction test (N<sub>2</sub> balance)

Test / Gas	NO ppm	NO <sub>2</sub> ppm	NH <sub>3</sub> ppm	O <sub>2</sub> %	H <sub>2</sub> O %
NH <sub>3</sub> adsorption	–	–	300	–	10
NO reaction (wo/O <sub>2</sub> )	300	–	–	–	–
NO reaction (w/O <sub>2</sub> )	300	–	–	10	–
NO <sub>2</sub> reaction	–	300	–	–	–
O <sub>2</sub> treatment	–	–	–	10	–

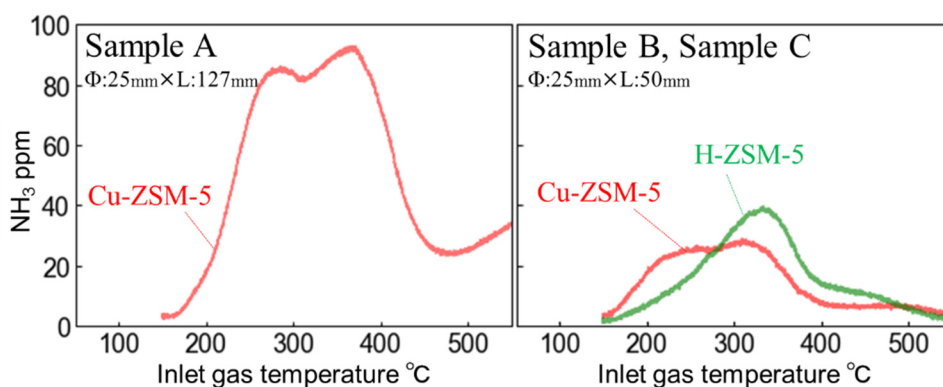
## 2.3 実験結果及び考察

2.3.1 Cu ゼオライト触媒内の NH<sub>3</sub> 吸着点の解析

吸着 NH<sub>3</sub> による NO<sub>x</sub> 浄化反応性を解析するにあたり, Cu ゼオライト触媒内の NH<sub>3</sub> 吸着点について NH<sub>3</sub> 昇温脱離試験 (NH<sub>3</sub>-TPD) により解析した. 試験方法を図 2.6 に示す. 前処理後 150 °C まで触媒を冷却させ, 水蒸気 (H<sub>2</sub>O) 共存条件において一定温度の下, NH<sub>3</sub> を吸着させる. その後, 気相に NH<sub>3</sub> が存在しない状態で脱離してくる NH<sub>3</sub> が無くなるまで一定期間 NH<sub>3</sub> 供給を停止するパージ運転を実施し, 最後に N<sub>2</sub> 雰囲気にて 10 °C/min の昇温速度で触媒入りガス温度を上昇させた際の触媒出口側の NH<sub>3</sub> を評価した.

Fig. 2.6 Experimental test procedure of NH<sub>3</sub>-TPD

Cu-ZSM-5 触媒及び H-ZSM-5 触媒を用いて実施した NH<sub>3</sub>-TPD 試験の結果を図 2.7 に示す. サンプル A, サンプル B 共に Cu-ZSM-5 は温度に対し 3 つの NH<sub>3</sub> 脱離ピークを持つことが分かる. 一方, H-ZSM-5 では 2 つのピークしか存在せず, これら 2 つの NH<sub>3</sub> 吸着点がゼオライト構造に由来し, 低温側のピークで脱離する NH<sub>3</sub> の吸着点は Cu 由来であると考えられる.

Fig. 2.7 NH<sub>3</sub>-TPD profiles of sample catalysts (Cu-ZSM-5, H-ZSM-5)



次に, Cu-Chabazite 触媒及び H-Chabazite 触媒を用いて実施した  $\text{NH}_3$ -TPD 試験の結果を図 2.8 に示す. Cu-Chabazite 触媒の場合には  $\text{NH}_3$  脱離ピークは温度に対して主に 2 つとなるが, Cu-ZSM-5 触媒の場合と同様に, 低温側の 250 °C 付近をピークに脱離する  $\text{NH}_3$  が Cu に由来し, 400 °C 付近の高温側で脱離する  $\text{NH}_3$  がゼオライト構造に由来する吸着点からの脱離  $\text{NH}_3$  であると考えられる.

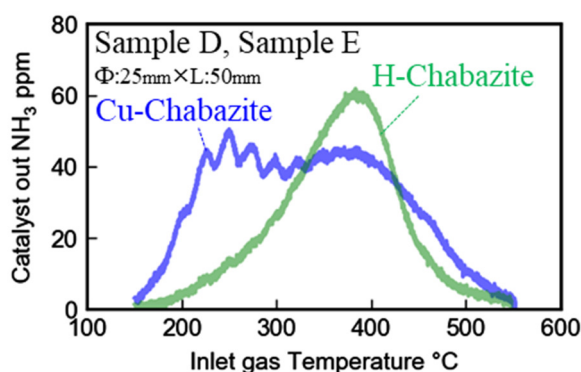


Fig. 2.8  $\text{NH}_3$ -TPD profiles of sample catalysts (Cu-Chabazite, H-Chabazite)

ここで, ゼオライトに由来する  $\text{NH}_3$  の吸着点は, その骨格構造により発現する Brønsted 酸点<sup>(84)(85)</sup>であると考えられる. また, Brønsted 酸点に吸着する  $\text{NH}_3$  よりも低温側で脱離する  $\text{NH}_3$  としては, ファンデルワールス力に基づく物理吸着で触媒上に弱く吸着する  $\text{NH}_3$  の存在が知られている. しかしながら, このような吸着  $\text{NH}_3$  は水蒸気処理により除去されてしまうことが報告<sup>(118)</sup>されており, 本試験においても  $\text{NH}_3$  を吸着させる際に水蒸気 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 共存条件にて実施しているため, 低温側で脱離する  $\text{NH}_3$  は物理吸着ではなく化学吸着した  $\text{NH}_3$  であると考えられる. すなわち, Brønsted 酸点で吸着された  $\text{NH}_3$  よりも低温側で脱離した  $\text{NH}_3$  は, ゼオライト触媒内にイオン交換された Cu に由来する Lewis 酸点への化学吸着  $\text{NH}_3$  であると考えられる.

本章の次項以降における反応解析においては, 主に Cu-ZSM-5 触媒を用いて吸着  $\text{NH}_3$  と  $\text{NO}_x$  との反応性を解析すると共に, 上述の温度帯と活性サイトの関係を考慮して解析を行っている. 各活性点への  $\text{NH}_3$  吸着のイメージ図を図 2.9 に示す.

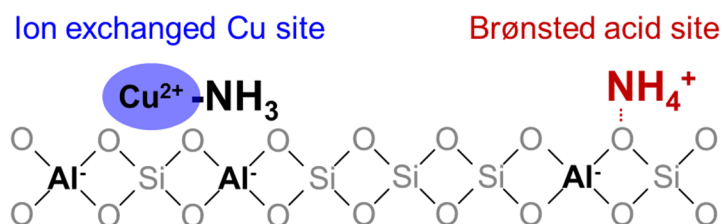


Fig. 2.9 Schematic of  $\text{NH}_3$  adsorption on reaction sites in a Cu zeolite

2.3.2 Cu レドックスによる NO<sub>x</sub> 浄化反応メカニズムの検証

先行研究にて提唱されている Cu のレドックスを伴う NO<sub>x</sub> 浄化メカニズムについて, Cu-ZSM-5 触媒(サンプル A)を用いて検証を行った. このメカニズムでは, Cu が酸化された二価状態(Cu<sup>2+</sup>)にあれば, O<sub>2</sub> が同時に存在しなくても吸着 NH<sub>3</sub> により NO を還元可能である. そこで, O<sub>2</sub> 非共存条件での NO の還元性を評価することで Cu 活性点上での NO<sub>x</sub> 浄化反応について検討した. 図 2.10 に試験方法を示す. O<sub>2</sub> を 10 %含有する雰囲気での前処理後, 150 °C で NH<sub>3</sub> を吸着平衡状態まで吸着させ NO(O<sub>2</sub> 無し)と反応させる操作を 2 回繰り返した. このとき, NH<sub>3</sub> 再吸着前に 10 分間酸化処理を施した場合(Test1)と施さない場合(Test2)で NO の反応性の違いを比較した.

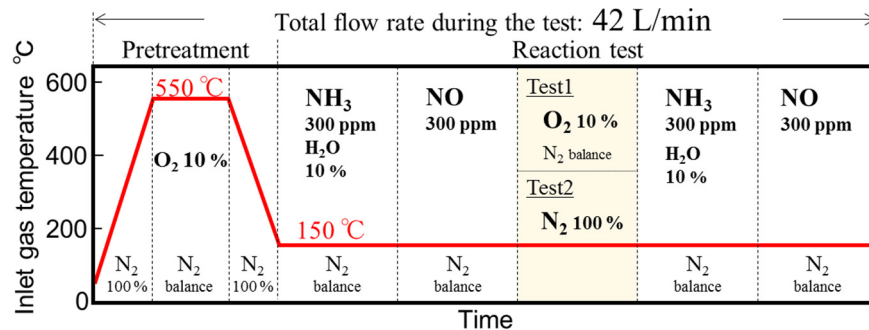


Fig. 2.10 Reactor test procedure to verify the reaction mechanism considering Cu redox

図 2.11 に試験結果を示す. 1 回目の吸着 NH<sub>3</sub> と NO(O<sub>2</sub> 無し)は NO の入口濃度と出口濃度に差が生じていることから SCR 反応が起きていることが示唆される. 一方, 破線で囲まれる 2 回目の吸着 NH<sub>3</sub> と NO(O<sub>2</sub> 無し)の反応は, Test1 の NH<sub>3</sub> 吸着前に O<sub>2</sub> 処理を施した場合のみ起きている. この結果より, 吸着 NH<sub>3</sub> が NO(O<sub>2</sub> 無し)と反応するには酸化過程が必要となることが分かる.

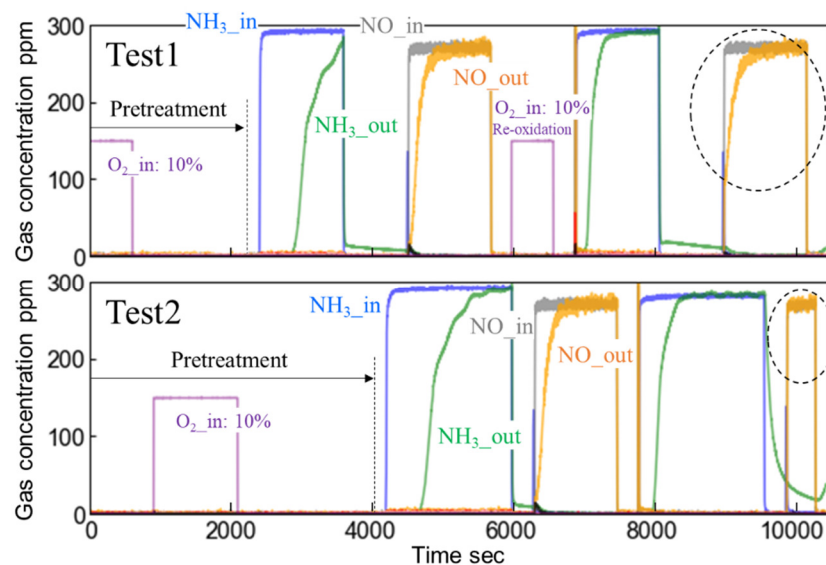


Fig. 2.11 Verification test result of Cu redox mechanism using sample A (Cu-ZSM-5)

次に、 $\text{NO}(\text{O}_2$  無し)と反応した後の触媒への残存成分について解析した。試験は、これまでと同様に前処理後、 $150^\circ\text{C}$ にて  $\text{NH}_3$  を吸着平衡状態まで触媒に吸着させ、その後  $\text{NO}(\text{O}_2$  無し)と反応させると共に TPD 試験を実施した。図 2.12 に示すように、触媒入口及び出口の  $\text{NO}$  濃度が一致し  $\text{NO}(\text{O}_2$  無し)と反応可能な吸着  $\text{NH}_3$  が反応し切った後に実施した TPD 試験で  $\text{NH}_3$  の脱離が確認できることから  $\text{NO}(\text{O}_2$  無し)と反応できない吸着  $\text{NH}_3$  が存在することが分かる。

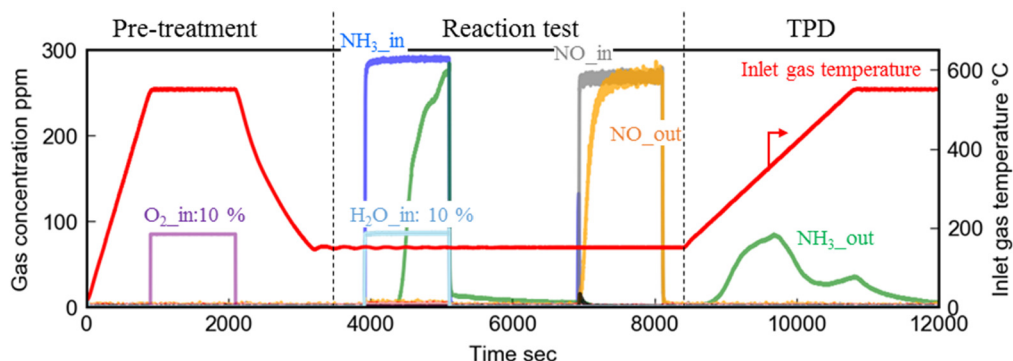


Fig. 2.12 Analysis on adsorbed  $\text{NH}_3$  remaining in sample A (Cu-ZSM-5) after reaction test of adsorbed  $\text{NH}_3$  and  $\text{NO}$  (w/o  $\text{O}_2$ )

そこで、図 2.12 において  $\text{NO}(\text{O}_2$  無し)との反応に使用されなかった吸着  $\text{NH}_3$  について解析を行った。前項で示した  $\text{NH}_3$ -TPD 試験の結果と本試験での脱離  $\text{NH}_3$  を比較した結果を図 2.13(a) に示す。 $150^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$  で脱離する吸着  $\text{NH}_3$  のピークが低減しており、この差は、 $\text{NO}(\text{O}_2$  無し)との反応で使用された  $\text{NH}_3$  量と考えることができる。また、図 2.13(b) に、TPD 試験中に脱離した  $\text{NH}_3$  量と  $\text{NH}_3$ -TPD 試験で脱離した  $\text{NH}_3$  量の差分 (同図中緑色) と反応した  $\text{NO}$  量 (同図中青色) の比較を示すが、これらの量はほぼ一致していることから、 $\text{NH}_3$  と  $\text{NO}$  は 1:1 のモル比で反応していることが示唆される。

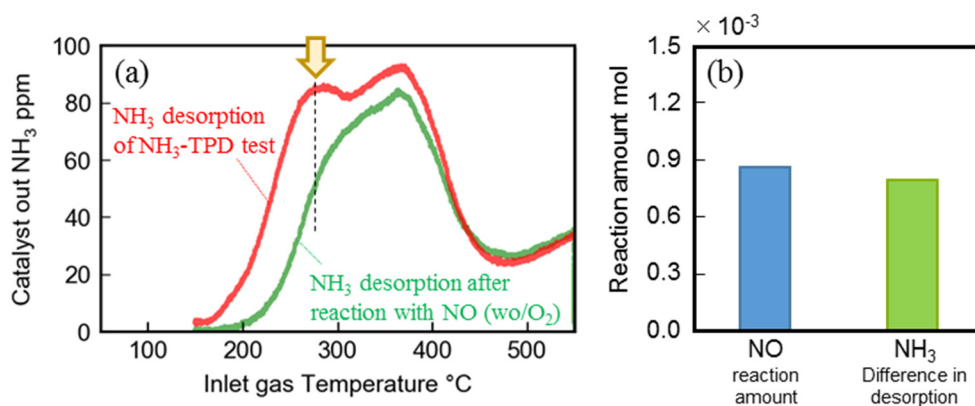
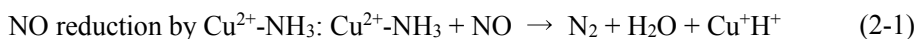


Fig. 2.13 Comparison of desorbed  $\text{NH}_3$  during TPD test from sample A (Cu-ZSM-5) before and after the reaction test of adsorbed  $\text{NH}_3$  and  $\text{NO}$  (w/o  $\text{O}_2$ )

ここで、図 2.7 に示した Cu を含む場合と含まない場合での NH<sub>3</sub>-TPD 特性の違いから、図 2.13(a) において単純な NH<sub>3</sub> 吸着試験後の TPD 試験と比較してピークが低減した O<sub>2</sub> 供給無しでの NO との反応後に脱離した NH<sub>3</sub> は、Cu への吸着 NH<sub>3</sub> に対応していることが示されている。すなわち、今回使用する評価触媒において、O<sub>2</sub> 供給により酸化過程を経た Cu の反応点に吸着した NH<sub>3</sub> が NO と反応したといえ、その量は図 2.13(a) の曲線の差であることを実験的に検証した。また、酸化処理後に Cu に吸着した NH<sub>3</sub> は O<sub>2</sub> の存在が無くとも NO と反応可能であり、反応量として NH<sub>3</sub>: NO=1:1 のモル比で反応することも定量的に示した。これらの結果より、イオン交換 Cu サイトでの反応は、酸化過程を経た Cu を二価 (Cu<sup>2+</sup>) とし、Cu<sup>2+</sup> への吸着 NH<sub>3</sub> (Cu<sup>2+</sup>-NH<sub>3</sub>) による NO<sub>x</sub> 還元反応として、以下の反応 (2-1) で表現できることが示唆される。



上記式において、NO 還元後の Cu は自身も還元されて一価となるが、ゼオライト内での Cu イオン交換部位の局所的な構造を考慮するため、図 2.14 に示すように、ゼオライト骨格の構造を考え、Cu<sup>2+</sup> と等価な範囲での変化を表現するために、一価の Cu を Cu<sup>+</sup>H<sup>+</sup> として考えている。以下の解析においては、二価の Cu を Cu<sup>2+</sup>、一価の Cu を Cu<sup>+</sup>H<sup>+</sup> として検討を行うこととする。

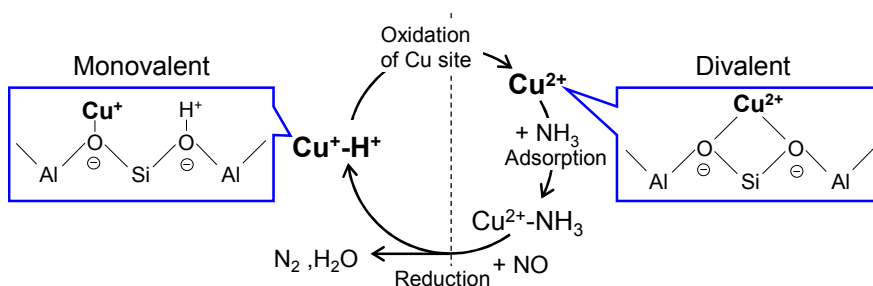


Fig. 2.14 Modeled state of monovalent Cu and divalent Cu in the Cu redox mechanism

一方、図 2.13(a)において、NO(O<sub>2</sub> 無し)との反応後に 150 °C～350 °Cの脱離 NH<sub>3</sub> が僅かながら存在することから、Cu への吸着 NH<sub>3</sub> の一部は NO との反応に使用されずに残っていることが分かる。これは、Cu<sup>+</sup>H<sup>+</sup> への吸着 NH<sub>3</sub> (Cu<sup>+</sup>H<sup>+</sup>-NH<sub>3</sub>) だと推察される。また、300 °C 以上における 2 つのピークも存在しており、ゼオライト由来の Brønsted 酸点への吸着 NH<sub>3</sub> も NO とは反応していないことが分かる。Cu ゼオライト触媒における NO<sub>x</sub> 浄化メカニズムについては、先行研究において Cu のレドックスを考慮した解析がこれまでも行われている<sup>(105)-(107)</sup>が、Cu<sup>2+</sup> 以外への吸着 NH<sub>3</sub> の影響や反応量を考慮した定量的な解析を実施している例は少なく、これが普遍的なモデリングの障壁の一因となっている。そこで、これらの Cu<sup>2+</sup> 以外への吸着 NH<sub>3</sub> の反応を含め、実際の排出ガスを考慮した条件で反応解析を行い、反応量を見積もることとする。

### 2.3.3 実際の排出ガス条件での吸着 NH<sub>3</sub> の反応性解析

自動車排出ガスの NO<sub>x</sub> 浄化では NO に加え NO<sub>2</sub> も考慮する必要がある. そこで, NO 及び NO<sub>2</sub> に対し反応解析を行った. ここで, Cu<sup>2+</sup>-NH<sub>3</sub> は既に NO と反応することを示したため, 最初に, Cu<sup>2+</sup>以外への吸着 NH<sub>3</sub> の影響を解析し, 最後に Cu<sup>2+</sup>-NH<sub>3</sub> と NO<sub>2</sub> の反応について検討した.

#### (1) 吸着 NH<sub>3</sub> と NO の反応解析

NO 還元 of 総括的な反応である式(2-2)で表されるように, 実際の自動車排出ガス条件における NO 還元時には O<sub>2</sub> が共存する. そこで, Standard-SCR 条件を想定し O<sub>2</sub> 共存下での NO の反応について解析を行った.

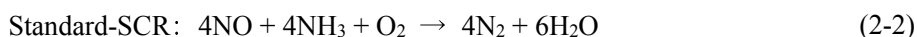


図 2.15 に試験手順を示す. ここでは, 既に NO と反応をすることが示されている Cu<sup>2+</sup>-NH<sub>3</sub> の影響を無くすために NO<sub>x</sub> 成分の反応試験の最初のステップに NO (O<sub>2</sub> 無し) を流通させるステップを設けることで, 予め Cu<sup>2+</sup>-NH<sub>3</sub> を消費させ Cu<sup>+</sup>H<sup>+</sup> 及び Brønsted 酸点への吸着 NH<sub>3</sub> のみが残った状態における NO<sub>x</sub> 成分の反応について解析する.

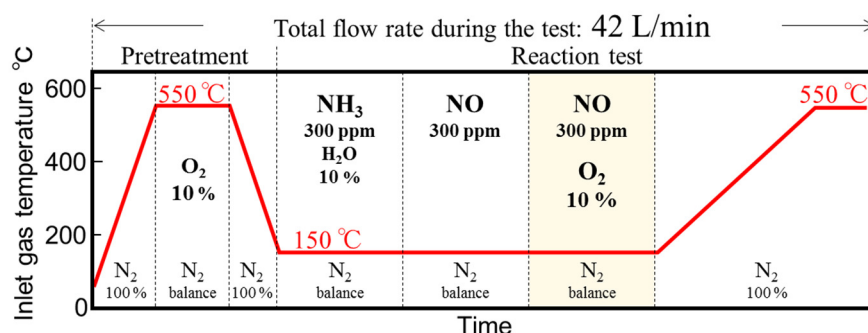


Fig. 2.15 Reaction test of NO and adsorbed NH<sub>3</sub> with O<sub>2</sub> condition in the absence of Cu<sup>2+</sup>-NH<sub>3</sub> species

試験は NO のみで触媒入口と出口の濃度が一致するまで反応させた後, O<sub>2</sub> を共存させた条件において NO を供給した際の吸着 NH<sub>3</sub> の反応性を評価した. 結果を図 2.16(a)(b) に示す. 図 2.11 の下図では破線で囲んだように, O<sub>2</sub> の共存無しでは吸着 NH<sub>3</sub> は NO と全く反応していない. しかしながら, 図 2.16(a) に示す通り, O<sub>2</sub> が共存することで吸着 NH<sub>3</sub> が NO と反応していることが分かる. さらに, 反応後の TPD 試験で脱離 NH<sub>3</sub> が観測されないことから吸着 NH<sub>3</sub> が全て反応により消失されたことが分かる. 図 2.16(b) で示される棒グラフは, 一連の評価での NO 反応量と NO<sub>x</sub> 脱離量の収支と, NH<sub>3</sub>-TPD と本試験での脱離 NH<sub>3</sub> 量の差分から算出した反応に使われた NH<sub>3</sub> 量を比較しているが, NO と NH<sub>3</sub> がほぼモル比 1:1 で反応していることが分かる.

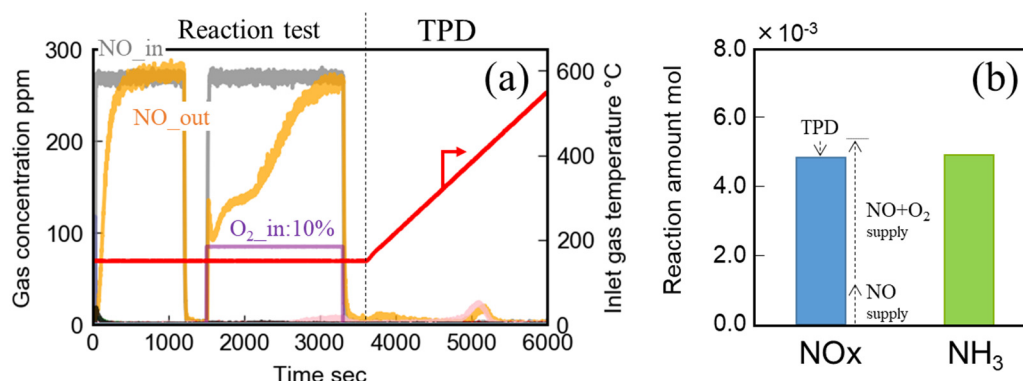


Fig. 2.16 Test result of reaction of NO and adsorbed  $\text{NH}_3$  under with and without  $\text{O}_2$  condition using sample A (Cu-ZSM-5)

以上から、 $\text{O}_2$ により酸化され二価となった  $\text{Cu}(\text{Cu}^{2+})$ に吸着した  $\text{NH}_3$ は  $\text{NO}$ とモル比 1:1 で反応し、他の価数の  $\text{Cu}$ や Brønsted 酸点上に吸着した  $\text{NH}_3$ は  $\text{O}_2$ の存在無しには  $\text{NO}$ と反応しないことが示唆された。

## (2) 吸着 $\text{NH}_3$ と $\text{NO}_2$ の反応解析

次に、 $\text{NO}_2$ の反応について検討を行った。Fast-SCR 及び  $\text{NO}_2$ -SCR の総括反応式(2-3), (2-4)では  $\text{O}_2$ が関与していないことから、 $\text{NO}_2$ との反応時には  $\text{O}_2$ は導入せずに評価を行った。

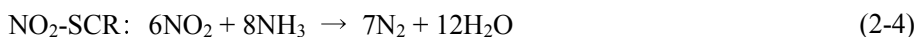
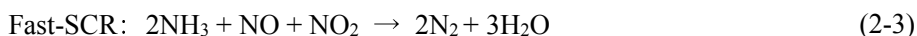


図 2.17 に試験手順を示す。先ほどと同様に  $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$ の影響を無くすために  $\text{NO}_x$ 成分の反応試験の最初のステップに  $\text{NO}$  ( $\text{O}_2$ 無し)を流通させるステップを設け  $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$ を全て消費した後に、 $\text{NO}_2$ の反応試験を行うこととする。

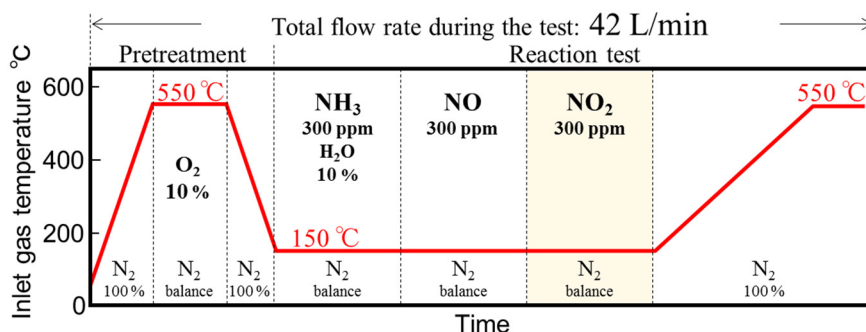


Fig. 2.17 Test procedure to analyse the reactivity of adsorbed  $\text{NH}_3$  with  $\text{NO}_2$  in the absence of  $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$  species

この試験結果を図 2.18(a)(b)に示す.  $\text{NO}_2$  の触媒入口濃度と出口濃度に差が生じていることから,  $\text{NO}$  ( $\text{O}_2$  無し)との反応後に  $\text{Cu}^{2+}$  以外のサイトに残存した吸着  $\text{NH}_3$  が  $\text{NO}_2$  と反応することが確認できる. さらに, 反応後の TPD 試験で  $\text{NH}_3$  の脱離は認められないことから,  $\text{Cu}^{2+}$  以外のサイトに吸着していた  $\text{NH}_3$  は  $\text{NO}_2$  との反応で消費されたものと考えられる.  $\text{NO}_2$  は吸着性の気体のため, TPD 試験中に  $\text{NO}_x$  成分が多く脱離しているが, これらを含めた  $\text{NO}_2$  反応量の収支を反応に使用された  $\text{NH}_3$  量と比較すると, 同様に  $\text{NO}_x$  と  $\text{NH}_3$  がほぼ量論比 1:1 で反応していることが示された.

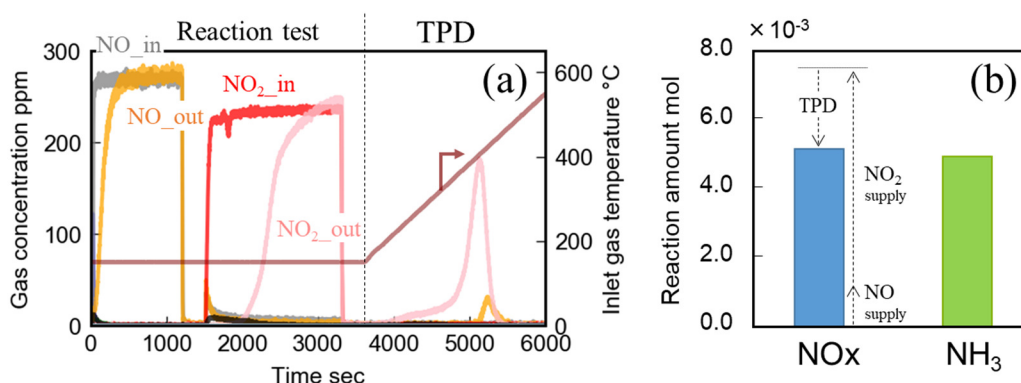


Fig. 2.18 Test result of reaction of  $\text{NO}_2$  with adsorbed  $\text{NH}_3$  which remained in the catalyst after the reaction with  $\text{NO}$  using sample A (Cu-ZSM-5)

次に,  $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$  と  $\text{NO}_2$  との反応について検討した. ここでは, 図 2. 19 に示すように  $\text{NO}_x$  成分の反応試験の最初のステップに  $\text{NO}$  ( $\text{O}_2$  無し)を流通させるステップを設けずに, 最初から  $\text{NO}_2$  と反応させることで  $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$  が触媒内に残存する条件にて試験を実施している.

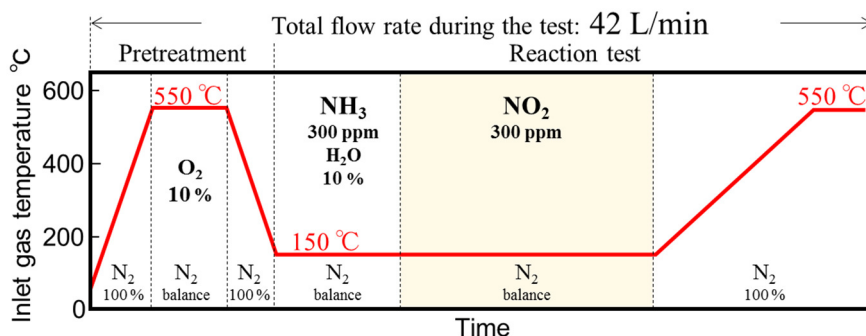


Fig. 2.19 Test procedure to analyse the reactivity of adsorbed  $\text{NH}_3$  with  $\text{NO}_2$  in the presence of  $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$  species

図 2.20(a)(b)に試験結果を示す.  $\text{NH}_3$  吸着後の  $\text{NO}_2$  供給区間において,  $\text{NO}_2$  の触媒入口濃度と出口濃度に差が生じていることから, 吸着  $\text{NH}_3$  が  $\text{NO}_2$  と反応していることが分かる. 一方で, TPD 試験中に  $\text{NH}_3$  の脱離は見られないものの, 亜酸化窒素 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) の生成が観察された. ここで,



200 °C未満の低温域においては、排出ガス中に  $\text{NO}_2$  が存在すると  $\text{NH}_3$  と反応することで硝酸アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) が生成する副反応が起こることが知られている。 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  は 200 °C未満の温度域においては主に固体として存在するが、200 °Cより高温になると分解して  $\text{N}_2\text{O}$  を生成するため、TPD 試験中に観察された  $\text{N}_2\text{O}$  は  $\text{NO}_2$  と吸着  $\text{NH}_3$  の反応試験中に触媒内で生成し内部に蓄積した  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  が分解することで生成したものであると推察される。ここで、図 2.18 に示すように  $\text{Cu}^{2+}$  以外のサイトに吸着した  $\text{NH}_3$  の場合には  $\text{NO}_2$  と反応した後の TPD 試験中に  $\text{N}_2\text{O}$  を生成していないことから、 $\text{NO}_2$  との反応試験後の TPD 試験において生成した  $\text{N}_2\text{O}$  は  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{NH}_3$  由来であると推察される。この結果から、 $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{NH}_3$  は  $\text{NO}$  を  $\text{N}_2$  へと還元する一方で、 $\text{NO}_2$  については  $\text{N}_2$  へと還元することができない可能性が示唆される。 $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{NH}_3$  と  $\text{NO}_2$  の反応については、低温域での主要な副反応である  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  生成反応を解析する第 4 章で、その詳細を議論する。

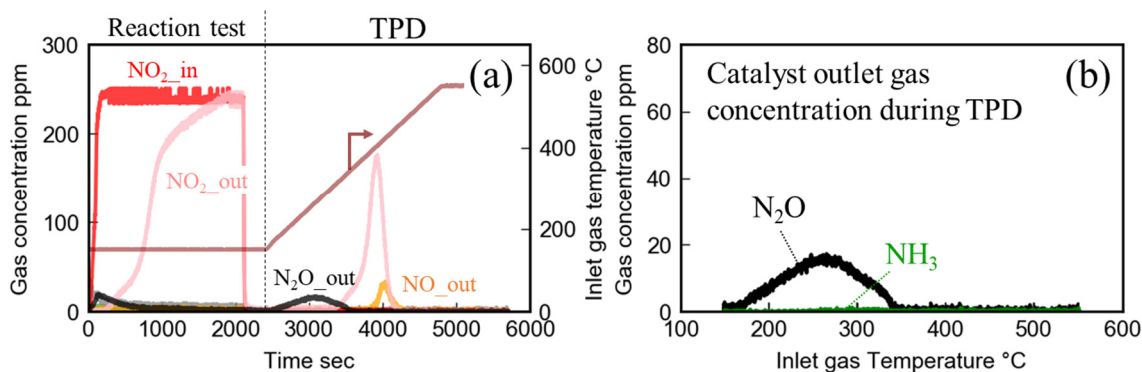


Fig. 2.20 Test result of reaction of adsorbed  $\text{NH}_3$  with  $\text{NO}_2$  in the presence of  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{NH}_3$  species using sample A (Cu-ZSM-5) and catalyst outlet  $\text{NH}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}$  during TPD

以上の結果から、実際の排出ガス条件においては  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{NH}_3$  以外の吸着  $\text{NH}_3$  も  $\text{NO}_x$  と反応することが可能であり、各吸着  $\text{NH}_3$  と  $\text{NO}_x$  はモル比 1:1 で反応することを実験にて定量的に示した。一方で、各吸着  $\text{NH}_3$  による  $\text{NO}_x$  還元反応は、それぞれ異なるメカニズムで反応していると考えられる。そこで、 $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{NH}_3$  以外の吸着  $\text{NH}_3$  の反応メカニズムについて、次項にて検討を行った。



2.3.4 二価 Cu 以外のサイトに吸着した  $\text{NH}_3$  の反応経路解析

前項での解析により,  $\text{Cu}^{2+}$  以外のサイトに吸着した  $\text{NH}_3$  であっても, 実際の排出ガス条件に合う  $\text{O}_2$  共存条件や  $\text{NO}_2$  との反応を調査すると, SCR 反応が起こることが示された.  $\text{Cu}^{2+}$  以外の  $\text{NH}_3$  吸着サイトとしては,  $\text{Cu}^+\text{H}^+$  及び Brønsted 酸点が存在する. 本項では, これらへの吸着  $\text{NH}_3$  と  $\text{NO}_x$  の反応を詳細に解析し, それぞれへの吸着  $\text{NH}_3$  による  $\text{NO}_x$  浄化メカニズムについて検討を行う.

(1) 一価 Cu への吸着  $\text{NH}_3$  による  $\text{NO}_x$  浄化反応

これまでの解析により,  $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$  による  $\text{NO}$  還元反応の他に,  $\text{O}_2$  共存下では  $\text{Cu}^+\text{H}^+\text{-NH}_3$  も  $\text{NO}$  と反応する可能性があり, また,  $\text{NO}_2$  とも反応することが示唆されている. 一方で, これらは Cu の価数が異なるため異なる反応経路やメカニズムにて  $\text{NO}_x$  が浄化されているものと推察される. そこで,  $\text{Cu}^+\text{H}^+\text{-NH}_3$  による  $\text{NO}$  の還元及び  $\text{NO}_2$  の還元反応メカニズムについて検討した. 最初に  $\text{Cu}^+\text{H}^+\text{-NH}_3$  による  $\text{NO}$  還元反応の経路について検討した. 図 2.14 に示したように,  $\text{Cu}^+\text{H}^+$  と  $\text{Cu}^{2+}$  は, 同じイオン交換部位における酸化状態の異なる Cu 活性点の変化を表しているため, ここでは,  $\text{Cu}^+\text{H}^+\text{-NH}_3$  も最終的には  $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$  を経由して  $\text{NO}$  を還元すると仮定し, その反応経路について検討した. 図 2.21 は, この仮定のもと, 可能性のある推定反応経路を示している. 一つは,  $\text{NH}_3$  が吸着したまま Cu が一価から二価に酸化される経路 (図中 Route1) で, もう一つは, 一度  $\text{NH}_3$  が脱離した後に  $\text{Cu}^+\text{H}^+$  が酸化され  $\text{Cu}^{2+}$  となり, そこに  $\text{NH}_3$  が再吸着する経路 (図中 Route2) である.

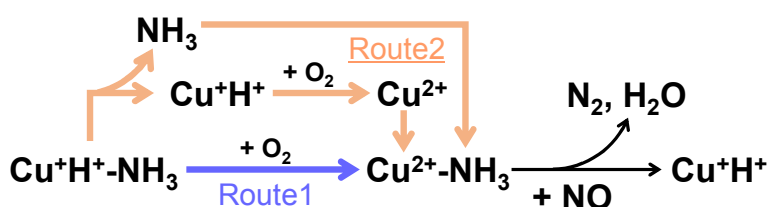


Fig. 2.21 Assumed reaction routes to reduce NO by  $\text{Cu}^+\text{H}^+\text{-NH}_3$  species

この仮定の下での反応経路の妥当性を検討するため,  $\text{Cu}^+\text{H}^+$  に  $\text{NH}_3$  が吸着した状態で酸化処理を行った際の  $\text{NH}_3$  の脱離及び, その後の  $\text{NO}$  ( $\text{O}_2$  無し) との反応性を解析した. 試験方法を図 2.22 に示す. 前処理として,  $\text{NH}_3$  吸着後に  $\text{NO}$  ( $\text{O}_2$  無し) を供給し  $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$  を消費させる処理を実施した. 反応試験は, 2 種類の試験を行い, 前処理後に  $\text{O}_2$  雰囲気中で  $\text{Cu}^+\text{H}^+$  または Brønsted 酸点に吸着した  $\text{NH}_3$  を反応させ, その後  $\text{NO}$  ( $\text{O}_2$  無し) 供給に切り替えて  $\text{NO}$  と吸着  $\text{NH}_3$  の反応性評価を実施する Test1 と, 前処理後に  $\text{N}_2$  雰囲気下で TPD 試験に移行する Test2 を行った. そして最後に, これらの試験における TPD 試験区間での脱離  $\text{NH}_3$  について比較を行った. 試験には, サンプル A (Cu-ZSM-5) を用いた.

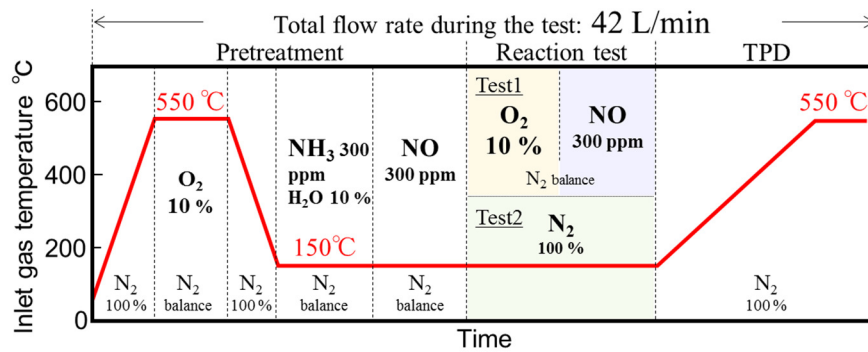


Fig. 2.22 Test procedure of reaction route analysis of adsorbed  $\text{NH}_3$  on monovalent Cu

試験結果を図 2.23 に示す。Test1 において、反応試験中の  $\text{O}_2$  供給区間で  $\text{NH}_3$  脱離は確認されていないことが分かる。また、 $\text{O}_2$  供給後に  $\text{NO}$  ( $\text{O}_2$  無し) と吸着  $\text{NH}_3$  が反応しており、この結果から、 $\text{O}_2$  による酸化処理により、吸着  $\text{NH}_3$  が  $\text{NO}$  ( $\text{O}_2$  無し) と反応できる状態に変化したことが推察され Route1 の存在が示唆される。さらに、Test1 と Test2 では TPD 試験中の  $\text{NH}_3$  脱離特性にも差異が認められる。

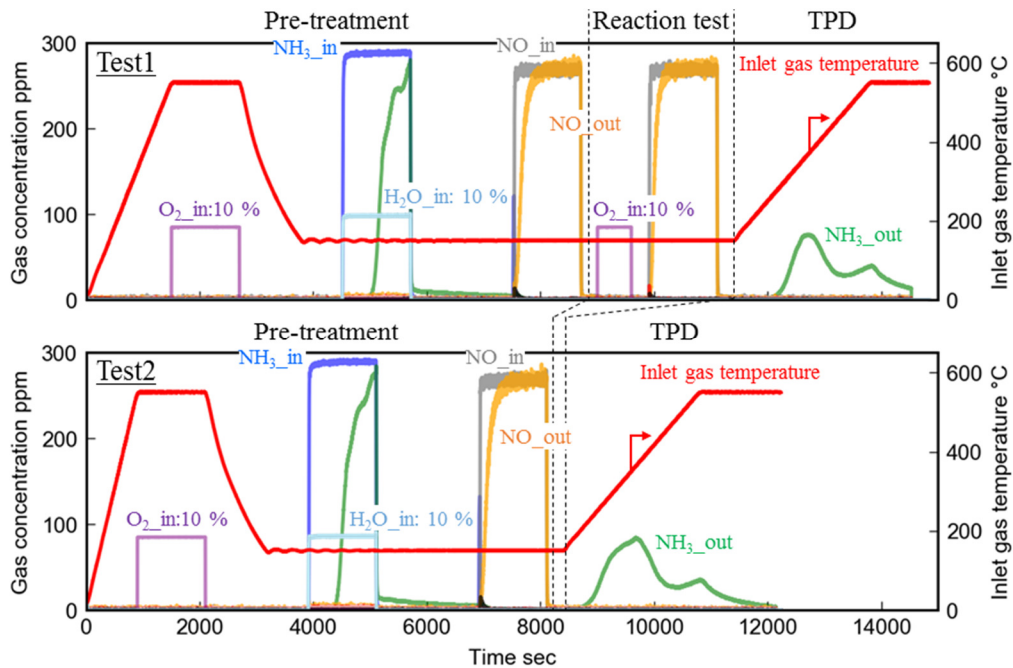


Fig. 2.23 Test results of reaction route analysis of adsorbed  $\text{NH}_3$  on monovalent Cu using sample A (Cu-ZSM-5)

図 2.24 に、Test1 と Test2 での TPD 試験中の脱離  $\text{NH}_3$  の比較、及び Test1 における 2 回目の  $\text{NO}$  の反応量とその反応前後における吸着  $\text{NH}_3$  量の差を比較した結果を示す。TPD での脱離  $\text{NH}_3$  挙動の違いから Test1 における酸化処理後の 2 回目の  $\text{NO}$  ( $\text{O}_2$  無し) との反応に使用されている吸着  $\text{NH}_3$  は低温側で脱離する Cu 活性点に起因する吸着  $\text{NH}_3$  であることが分かり、反応量の比較から吸着  $\text{NH}_3$  と  $\text{NO}$  がモル比 1 対 1 で反応していることが確認された。

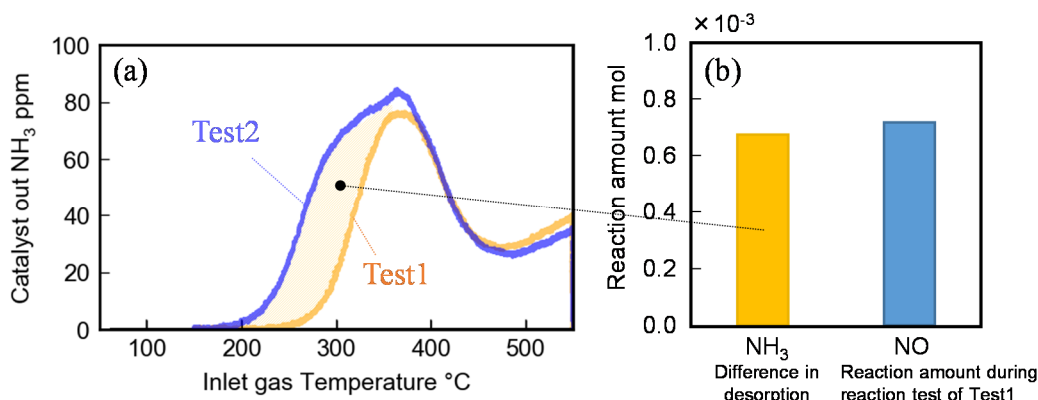
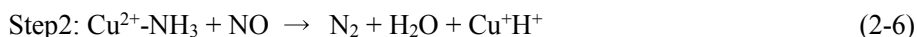
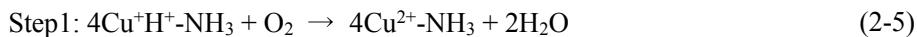


Fig. 2.24 Comparison of desorbed NH<sub>3</sub> from sample A (Cu-ZSM-5) during TPD test between Test1 and Test2

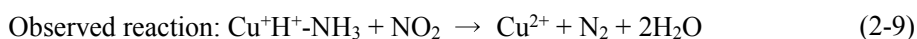
以上の結果から, Route1 の通り酸化処理により, Cu<sup>+</sup>H<sup>+</sup>は NH<sub>3</sub>が吸着したまま酸化されることで, Cu<sup>2+</sup>-NH<sub>3</sub>を生成し, この NH<sub>3</sub>により NO を還元していることが示された. つまり, Cu<sup>+</sup>H<sup>+</sup>-NH<sub>3</sub>の場合には, 以下の反応ステップで反応が進んでいると考えられる. この現象は, Gao や Paulucci が指摘する低温域においては, 一価の Cu への吸着 NH<sub>3</sub>が O<sub>2</sub>と反応することで形成する中間体を經由して Cu の酸化が起こるとする現象<sup>(119)(120)</sup>と定性的に一致する.



次に, Cu<sup>+</sup>H<sup>+</sup>-NH<sub>3</sub>と NO<sub>2</sub>との反応について考察を行った. 先行研究における Cu ゼオライト触媒の Cu 活性点上での反応は, 1 つの Cu 活性点上で NO<sub>x</sub> 浄化反応が進むシングルサイトメカニズムで現象を説明している研究例が多い<sup>(105)-(107)</sup>. そのため, この仮定に基づいて考えると NO<sub>2</sub> は Cu<sup>+</sup>H<sup>+</sup>-NH<sub>3</sub>上で NO<sub>2</sub>と反応し, 下記反応によって亜硝酸アンモニウム (NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>) の生成反応を経由して浄化されているものと考えられる.



ここで, NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>は 100 °C未満で N<sub>2</sub>と H<sub>2</sub>O に分解する<sup>(121)(122)</sup>ことが知られており, Urea-SCR システムでの還元剤添加温度となる 200 °Cより低温域においても即座に分解するため, 上記を足し合わせた下記の反応で NO<sub>2</sub>が浄化された結果が観測されたものと考えられる.



(2) Brønsted 酸点への吸着  $\text{NH}_3$  による  $\text{NO}_x$  浄化反応

Brønsted 酸点への吸着  $\text{NH}_3$  の反応を直接的に解析するため, Cu を含まない H-ZSM-5 を塗布した触媒サンプル C を用いて評価した. 試験方法を図 2.25 に示す. 前処理後に 150 °C で吸着平衡状態まで  $\text{NH}_3$  を触媒に吸着させ, その後一定温度のまま実際の排出ガス条件を考慮し, 吸着  $\text{NH}_3$  と  $\text{NO}$  ( $\text{O}_2$  有り) 及び  $\text{NO}_2$  との反応性について解析した. また, 最後に TPD 試験を実施し, 残存吸着成分についても解析を行った.

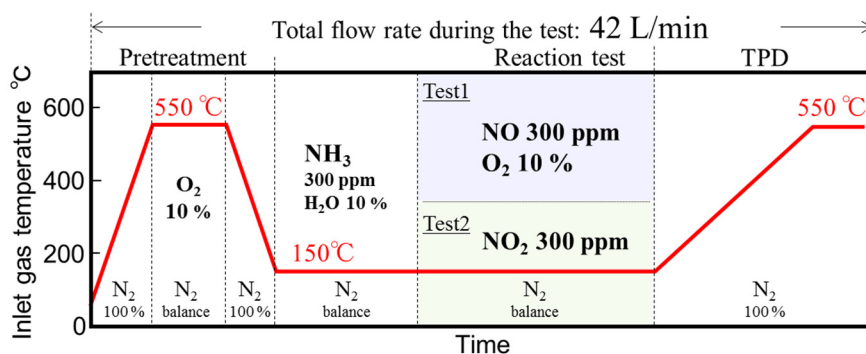


Fig. 2.25 Test procedure analysing the reactivity of adsorbed  $\text{NH}_3$  on Brønsted acid sites

図 2.26 に試験結果を示す. Cu を含むサンプルと異なり,  $\text{O}_2$  が共存しても  $\text{NO}$  の触媒入口濃度と出口濃度は同じ履歴を辿ることから, 吸着  $\text{NH}_3$  は  $\text{NO}$  と反応しないことが分かる. その結果, 残存した  $\text{NH}_3$  は TPD 試験で脱離している. 一方, Cu が無くても  $\text{NO}_2$  とは反応しており TPD 試験中も脱離  $\text{NH}_3$  がほぼ観察されないことから, 吸着  $\text{NH}_3$  が  $\text{NO}_2$  と反応していることが分かる.

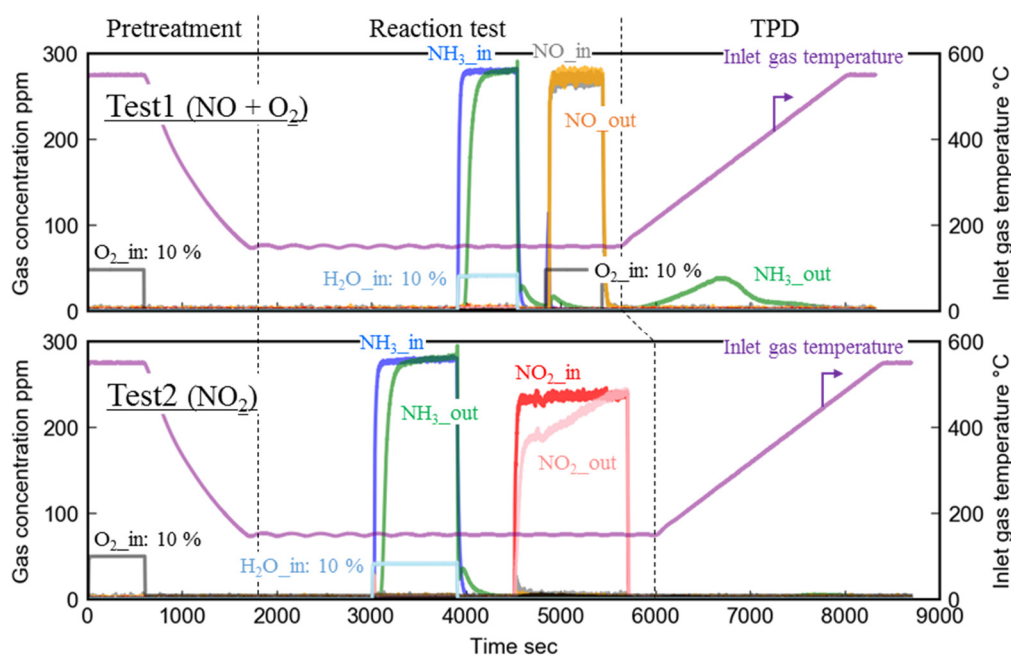


Fig. 2.26 Test result of reactivity of adsorbed  $\text{NH}_3$  on Brønsted acid sites with  $\text{NO}_x$  using sample C (H-ZSM-5)

また, 図 2.27 に NO<sub>2</sub> との反応前後での TPD 中の脱離 NH<sub>3</sub> の比較及び反応した NO<sub>2</sub> と反応に使われた吸着 NH<sub>3</sub> の量の比較を示す. 吸着 NH<sub>3</sub> のほぼ全てが NO<sub>2</sub> との反応に使用されており, その反応量は NO<sub>2</sub> の反応量にほぼ等しく吸着 NH<sub>3</sub> と NO<sub>2</sub> が 1 対 1 で反応していることが分かる.

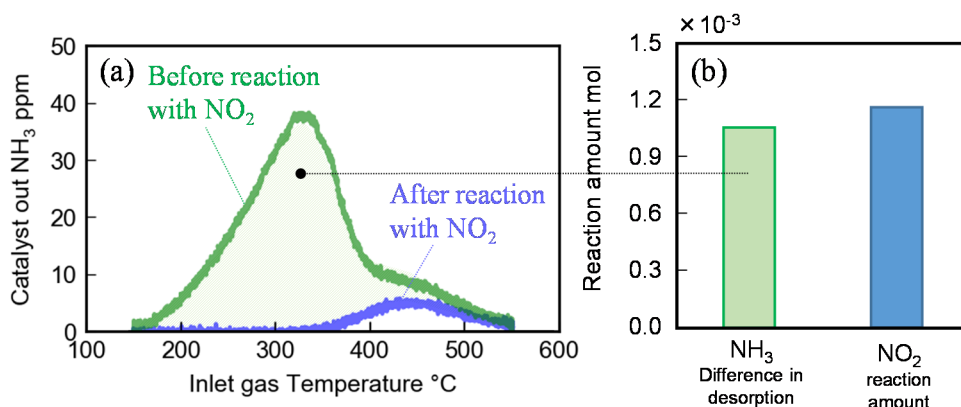
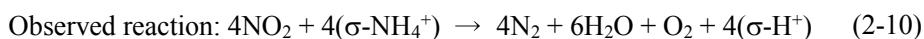


Fig. 2.27 Comparison of desorbed NH<sub>3</sub> from sample C (H-ZSM-5) during TPD test before and after the reaction with NO<sub>2</sub>

Cu 成分を含まないゼオライト触媒において, 低温域にて, このように NO<sub>2</sub>-SCR の総括反応と異なる量論比で NO<sub>2</sub> と NH<sub>3</sub> が反応することを報告する研究例は他にも存在している<sup>(123)</sup>. ここで, NO<sub>2</sub> は吸着性のガスで触媒内に各種吸着物質を生成する可能性が考えられる一方で, Cu が関与する場合とは異なり, H-ZSM-5 触媒内では HNO<sub>2</sub> のみを選択的に生成する機構については明確にはなっていない. しかしながら, このような低温域での NO<sub>2</sub> と NH<sub>3</sub> の反応は反応量論比が反応式 (2-4) で表される NO<sub>2</sub>-SCR 反応での量論比と異なるため, 低温域では, これまで使用されている NO<sub>2</sub>-SCR の反応とは区別して考える必要がある. そのため, 本研究では, 低温域での Brønsted 酸点(σ-H<sup>+</sup>)への吸着 NH<sub>3</sub>(σ-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)と NO<sub>2</sub> の反応として実験結果に基づき, 式 (2-10) のような見かけの反応スキームで反応が進行するものとして, 通常の NO<sub>2</sub>-SCR 反応とは区別して考える.



以上をまとめると, Cu 活性点が存在しないゼオライトでは, Brønsted 酸点を吸着 NH<sub>3</sub> による NO<sub>x</sub> 浄化の活性サイトと考え, 式 (2-10) の反応で NO<sub>2</sub> の浄化反応が進行するものと見なせる一方, O<sub>2</sub> 共存下でも NO とは反応しないことを実験的に示した.

2.3.5 吸着  $\text{NH}_3$  による  $\text{NO}_x$  浄化反応時の Brønsted 酸点と Cu の反応点の相互作用

前項の解析結果より, H-ZSM-5 触媒内においては Brønsted 酸点に吸着した  $\text{NH}_3$  は  $\text{O}_2$  が共存しても  $\text{NO}$  と反応することができない. 一方で, サンプル A (Cu-ZSM-5) への吸着  $\text{NH}_3$  と  $\text{NO}$  ( $\text{O}_2$  有り) の反応性を評価した図 2.16 の結果では,  $\text{Cu}^{2+}$  以外の活性サイトに吸着した  $\text{NH}_3$  も  $\text{NO}$  との反応に使われている. また, サンプル A とサンプル B の Cu-ZSM-5 触媒の  $\text{NH}_3$ -TPD 試験の結果(図 2.7 参照)を考慮すると, Cu-ZSM-5 触媒内には Brønsted 酸点は残存している. 以上を考慮すると, Brønsted 酸点への吸着  $\text{NH}_3$  は Cu が存在する場合には  $\text{NO}$  と反応する可能性は否定できない. 図 2.28 に, サンプル B (Cu-ZSM-5) とサンプル C (H-ZSM-5) を用いて吸着  $\text{NH}_3$  と  $\text{NO}$  ( $\text{O}_2$  有り) の反応を比較した結果を示す. 前記の通り, Cu を含まない H-ZSM-5 の場合には Brønsted 酸点に吸着しているであろう  $\text{NH}_3$  は  $\text{O}_2$  共存下でも  $\text{NO}$  と反応せずに存在していることが TPD 試験から明らかである. 一方で, Cu が存在する場合には TPD 試験中に  $\text{NH}_3$  が脱離しておらず, Cu 活性点及び Brønsted 酸点に吸着した全ての  $\text{NH}_3$  が  $\text{NO}$  と反応していることが示唆される.

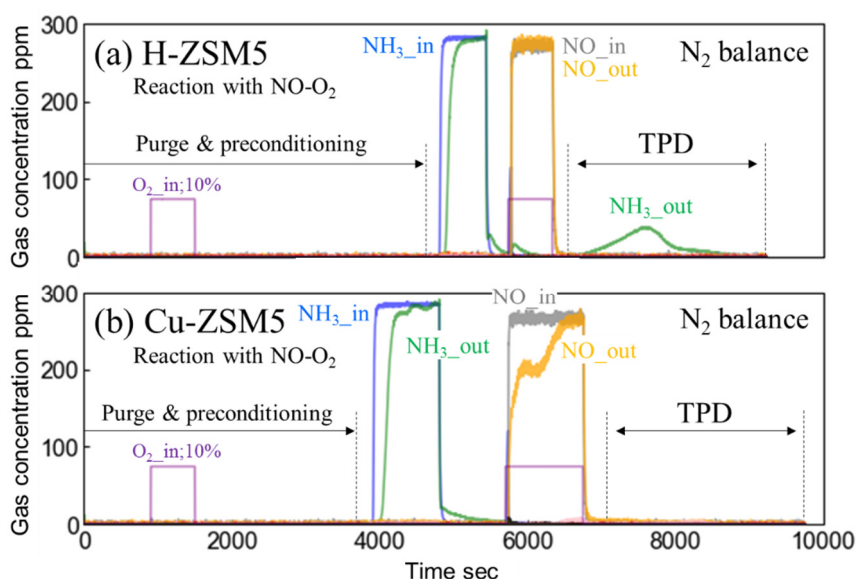


Fig. 2.28 Difference in reactivity of adsorbed  $\text{NH}_3$  with  $\text{NO}$  in the presence of  $\text{O}_2$  between H-ZSM-5 catalyst and Cu-ZSM-5 catalyst

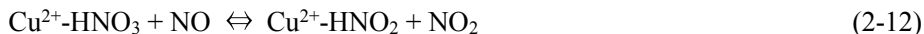
そこで,  $\text{O}_2$  が共存する条件では  $\text{NO}$  還元反応時に触媒内部で Brønsted 酸点に吸着された  $\text{NH}_3$  が Cu の活性点との間に何らかの相互作用が存在するという仮説を立てた. これまでは, Cu ゼオライト触媒内においては, 孤立した Cu イオン上での反応として  $\text{NO}_x$  浄化メカニズムが説明されることが多く, Brønsted 酸点の反応への関与についてはあまり関与しないとされてきた<sup>(105)</sup>. 一方で,

本実験結果は、Cu ゼオライト触媒においても Brønsted 酸点と Cu 活性点という異なる 2 つの反応点が存在し、Cu 活性点が Brønsted 酸点への吸着 NH<sub>3</sub> に対し何らかの相互作用を及ぼすことで NO<sub>x</sub> 浄化が起こる反応経路が存在する可能性を示している。そこで、バナジウム系 SCR 触媒や Fe ゼオライト SCR 触媒におけるデュアルサイト反応メカニズムを参考に、Brønsted 酸点を NH<sub>3</sub> 吸着点とし、Cu 活性点をレドックスサイトとして NO<sub>x</sub> が浄化されるメカニズムについて考察を行った。

Cu の活性点上では、Cu<sup>2+</sup>-NH<sub>3</sub> により NO が還元されると Cu<sup>+</sup>H<sup>+</sup>が生成される。そのため、Brønsted 酸点への吸着 NH<sub>3</sub> との相互作用には、この Cu<sup>+</sup>H<sup>+</sup>が関与すると仮定した。ここで、Cu が存在すると NO<sub>x</sub> 成分により触媒内で硝酸(HNO<sub>3</sub>)や亜硝酸(HNO<sub>2</sub>)を生成することが報告されており、本実験においても NO(O<sub>2</sub> 有り)の雰囲気下において、以下の反応(2-11)により Cu<sup>+</sup>H<sup>+</sup>上に HNO<sub>3</sub> が生成されることは想像に容易い。



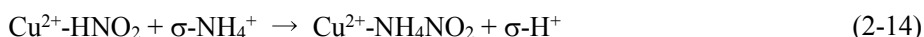
ここで、Cu<sup>2+</sup>-HNO<sub>3</sub> は NO が存在すると、NO を酸化して NO<sub>2</sub> を生成すると共に、自身は Cu<sup>2+</sup>-HNO<sub>2</sub> を生成し、この反応は平衡反応と見なせることが報告されている。すなわち、下記反応(2-12)が Cu 活性点上で起こるとされている<sup>(124)</sup>。



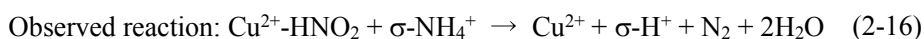
さらに、この反応で生成した NO<sub>2</sub> は、Cu<sup>+</sup>H<sup>+</sup>を酸化しながら Cu<sup>2+</sup>-HNO<sub>2</sub>を生成すると考えられる。



以上の反応により、Cu 活性点上で生成した亜硝酸種(Cu<sup>2+</sup>-HNO<sub>2</sub>)が Brønsted 酸点(σ-H<sup>+</sup>)への吸着 NH<sub>3</sub>(σ-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)と反応し、下記反応で NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>を形成し N<sub>2</sub> へと分解していると考えられる。



また、NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> は前述したように、100 °C未満の温度で分解する特性を持つため、式(2-14)と(2-15)の辺々を加えた見かけの反応(2-16)で NO が浄化されていると考えられる。



以上のように、本研究においては、Cu 活性点との相互作用を伴う Brønsted 酸点への吸着 NH<sub>3</sub> による NO の還元反応を、NO が O<sub>2</sub> の存在下において Cu 活性点上で生成する Cu<sup>2+</sup>-HNO<sub>2</sub> と Brønsted 酸点への吸着 NH<sub>3</sub> との反応として解釈する考察を行い、この現象を反応式(2-16)で表

現した。一方、金属触媒において報告されている触媒粒子表面で生成した水素原子が表面移動するスピルオーバー現象のように、Brønsted 酸点から Cu 活性点へ吸着 NH<sub>3</sub> の移動することにより、見かけ上 Brønsted 酸点への吸着 NH<sub>3</sub> が NO と反応する現象として観察される可能性も否定できず、相互作用のメカニズムについては、さらなる解明が必要である。

ここまでの Cu-ZSM-5 触媒を用いて解析した吸着 NH<sub>3</sub> による NO<sub>x</sub> 浄化反応について、以下にまとめる。Cu 活性点及び Brønsted 酸点への吸着 NH<sub>3</sub> は、それぞれ表 2.5 に示すガス構成にて NO<sub>x</sub> 成分と反応し、その反応量論比は NH<sub>3</sub>:NO<sub>x</sub> = 1:1 となることを実験にて定量的に示した。

Table 2.5 Summary of NO<sub>x</sub> reduction reactivity by adsorbed NH<sub>3</sub> in a Cu-ZSM-5 catalyst

Adsorbed NH <sub>3</sub>		NO	NO + O <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>
Cu sites	Cu <sup>2+</sup> -NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub> :NO = 1:1	NH <sub>3</sub> :NO = 1:1	Formation of NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (Study in detail in Chapter 4)
	Cu <sup>+</sup> H <sup>+</sup> -NH <sub>3</sub>	–	NH <sub>3</sub> :NO = 1:1	NH <sub>3</sub> :NO <sub>2</sub> = 1:1
Brønsted acid sites	σ-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	–	NH <sub>3</sub> :NO = 1:1	NH <sub>3</sub> :NO <sub>2</sub> = 1:1



### 2.3.6 ゼオライトの種類による影響

前項までに実施してきた Cu-ZSM-5 触媒を用いて提案した NO<sub>x</sub> 浄化反応メカニズムについて Cu-Chabazite 触媒を用いて適用可能性を探った. ここでは, 主に Cu 活性点上での反応について検証した結果を示す. 試験方法と条件を図 2.29 に示す. O<sub>2</sub> による前処理後, Test1 として NH<sub>3</sub> を吸着平衡状態まで吸着させた後, Test2 で NO (O<sub>2</sub> 無し) と反応させた. 続いて Test3 で O<sub>2</sub> による再酸化を行い, その後 Test4 で再度 NO (O<sub>2</sub> 無し) と反応させた. 最後に TPD 試験を実施した.

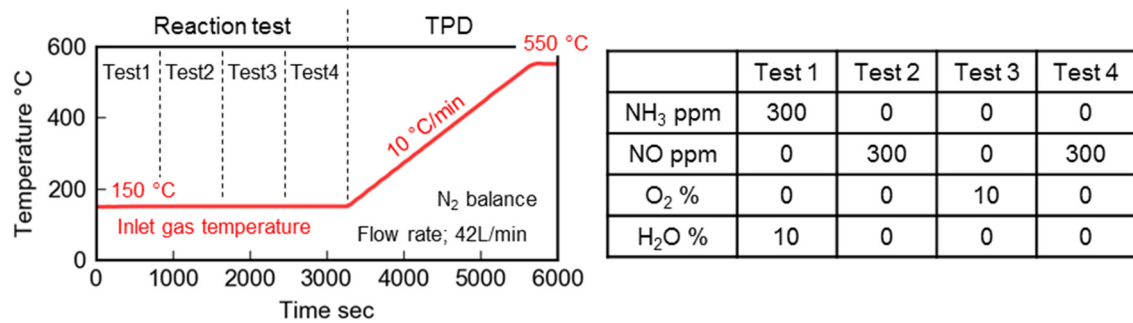


Fig. 2.29 Verification test of reaction mechanism considering Cu redox chemistry using Cu-Chabazite catalyst

試験結果を図 2.30(a)に示す. Test2 において NO (O<sub>2</sub> 無し) と反応しており, Cu<sup>2+</sup>-NH<sub>3</sub> による NO 還元反応が起きていると考えられる. また, Test3 における O<sub>2</sub> での再酸化後に実施した Test4 で追加の NH<sub>3</sub> 供給が無くても NO (O<sub>2</sub> 無し) と残存吸着 NH<sub>3</sub> が反応していることが分かる. 図 2.30(b) に示すように, この一連の反応において使用された NH<sub>3</sub> は Cu への吸着 NH<sub>3</sub> で有ることから, Cu-Chabazite 触媒においても提案したメカニズム及び反応スキームで現象を表現することができると考えられる. 次章以降では, Cu-Chabazite 触媒及び H-Chabazite 触媒を用いて各現象の解析及びモデル化検討を行う.

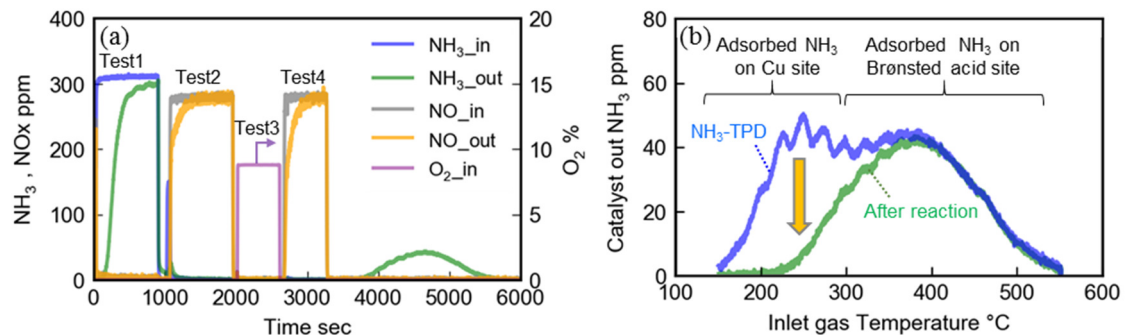


Fig. 2.30 Verification test results of NO<sub>x</sub> reduction mechanism using Cu-Chabazite catalyst

## 2.4 まとめ

本章では、現在、自動車用のリーン  $\text{NO}_x$  浄化技術として最も普及する Urea-SCR システムでの活用を想定した際の、200 °C 未満の低温域における触媒への吸着  $\text{NH}_3$  による  $\text{NO}_x$  浄化反応について、Cu-ZSM-5 触媒、H-ZSM-5 触媒、Cu-Chabazite 触媒を用い、Cu 活性点のレドックスを考慮した詳細反応メカニズムに基づいた反応性解析を実施し、以下の結論を得た。

- (1) Cu-ZSM-5 触媒及び Cu-Chabazite 触媒を用い、Cu 活性点のレドックスに基づく  $\text{NO}_x$  浄化反応メカニズムについて反応解析を実施し、酸化された状態の Cu 活性点(二価 Cu:  $\text{Cu}^{2+}$ )に  $\text{NH}_3$  が吸着し、その吸着  $\text{NH}_3$  により NO が還元されることを実使用スケールで検証すると共に、ゼオライトの種類に因らず同様のメカニズムで現象を説明できることを示した。
- (2) 吸着  $\text{NH}_3$  による  $\text{NO}_x$  浄化反応では、二価 Cu への吸着  $\text{NH}_3$  ( $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$ ) による反応に加え、一価 Cu への吸着  $\text{NH}_3$  ( $\text{Cu}^+\text{H}^+\text{-NH}_3$ ) 及び Brønsted 酸点への吸着  $\text{NH}_3$  ( $\sigma\text{-NH}_4^+$ ) 上での反応も考慮する必要があると共に、それぞれの吸着  $\text{NH}_3$  成分は異なる  $\text{NO}_x$  浄化反応性を示すことを示した。
- (3) 一価 Cu への吸着  $\text{NH}_3$  ( $\text{Cu}^+\text{H}^+\text{-NH}_3$ ) は、 $\text{NH}_3$  が吸着したまま酸化されることで NO を還元できるように、NO の還元には  $\text{O}_2$  が必要なことを実験的に示し、二価 Cu に吸着した  $\text{NH}_3$  ( $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$ ) とは異なる反応経路で NO を還元することを明らかにした。
- (4) Brønsted 酸点への吸着  $\text{NH}_3$  ( $\sigma\text{-NH}_4^+$ ) は、低温域で  $\text{NO}_2$  と  $\text{NH}_3\text{:NO}_2=1\text{:}1$  のモル比で反応し、総括反応の  $\text{NO}_2$ -SCR 反応と異なる量論比で反応することを定量的に示すと共に、触媒内に存在する Cu の活性点と相互作用をすることで NO の還元にも使用されることを示した。

以上の結果より、Cu ゼオライト SCR 触媒における吸着  $\text{NH}_3$  による低温域での  $\text{NO}_x$  浄化反応では、Cu 活性点への吸着  $\text{NH}_3$  と Brønsted 酸点への吸着  $\text{NH}_3$  の両方が反応に関与すると共に、これらはそれぞれ異なる反応経路で  $\text{NO}_x$  を浄化するため、区別して考える必要があると考えられる。また、Cu ゼオライト系 SCR 触媒では、Cu の活性点が主要な  $\text{NO}_x$  浄化反応点になるとされているが、吸着  $\text{NH}_3$  による反応の場合には、常に Cu の活性点のみに  $\text{NH}_3$  が存在しているわけではなく、例えば高温で使用された後の冷間始動時等の使用条件においては、Brønsted 酸点への吸着  $\text{NH}_3$  が主体となる場合も考えられ、そのような条件における  $\text{NO}_x$  浄化性能を適切に評価するには、各反応点における吸着  $\text{NH}_3$  による  $\text{NO}_x$  浄化反応性の違いを適切に表現可能な反応のモデル化も

必要になると考えられる. 各吸着 NH<sub>3</sub> による NO<sub>x</sub> 浄化反応メカニズムを模式的に表したものを図 2.31 に, 各 NH<sub>3</sub> 吸着点への NH<sub>3</sub> 吸着による NO<sub>x</sub> 浄化反応を表す反応式を表 2.6 に示す.

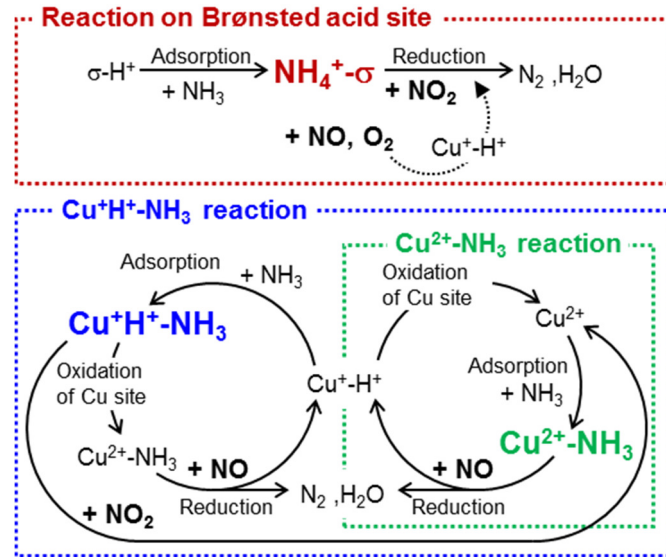


Fig. 2.31 NH<sub>3</sub>-SCR mechanism by adsorbed NH<sub>3</sub> in Cu/Zeolite catalysts considering Cu redox chemistry and reactions at Brønsted acid sites

Table 2.6 Reaction formulas describing NO<sub>x</sub> reduction by adsorbed NH<sub>3</sub> in Cu/Zeolite catalysts

NH <sub>3</sub> adsorption species		Reaction formula
Cu <sup>2+</sup> -NH <sub>3</sub>	NO reduction	$\text{Cu}^{2+} - \text{NH}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^+ \text{H}^+$
Cu <sup>+</sup> H <sup>+</sup> -NH <sub>3</sub>	NO reduction by the presence of O <sub>2</sub>	$4\text{Cu}^+ \text{H}^+ - \text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{Cu}^{2+} - \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
		$\text{Cu}^{2+} - \text{NH}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^+ \text{H}^+$
σ-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Brønsted acid sites	NO <sub>2</sub> reduction	$\text{Cu}^+ \text{H}^+ - \text{NH}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^{2+}$
	NO reduction by the interaction between Cu sites and Brønsted acid sites	$4\text{NO}_2 + 4(\sigma\text{-NH}_4^+) \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4(\sigma\text{-H}^+)$
		$\text{Cu}^+ \text{H}^+ + \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} - \text{HNO}_3$
		$\text{Cu}^{2+} - \text{HNO}_3 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} - \text{HNO}_2 + \text{NO}_2$
		$\text{Cu}^+ \text{H}^+ + \text{NO}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} - \text{HNO}_2$
		$\text{Cu}^{2+} - \text{HNO}_2 + \sigma\text{-NH}_4^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \sigma\text{-H}^+ + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

## 第3章 NO<sub>x</sub> 浄化反応性への温度影響の解析

### 3.1 まえがき

前章においては、現在最も普及する自動車用 NH<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub> 選択還元技術である Urea-SCR システムでの NO<sub>x</sub> 浄化方法を想定し、冷間始動後から Urea 添加制御開始前に相当する 200 °C 未満の低温域における吸着 NH<sub>3</sub> による NO<sub>x</sub> 浄化反応について、Cu ゼオライト触媒を用いて解析を行い、Cu 活性点及び Brønsted 酸点への吸着 NH<sub>3</sub> は、共に NO<sub>x</sub> を還元することが可能であることを示した。また、Cu 活性点と Brønsted 酸点上の吸着 NH<sub>3</sub> は、それぞれ異なる反応で NO<sub>x</sub> を浄化するため区別する必要がある、さらに Cu 活性点は酸化状態の違いで反応経路が変化することも明らかにした。一方で、実路走行を想定した RDE 条件では、図 3.1 に示すように、冷間始動後のような低温条件から、PM 再生運転や高負荷運転時のような高温条件まで幅広い温度条件で NO<sub>x</sub> を浄化することが求められる。そこで、本章では、このように幅広い温度条件で使用される自動車用 SCR 触媒について、その使用温度域を考慮した NO<sub>x</sub> 浄化現象の解析を行う。

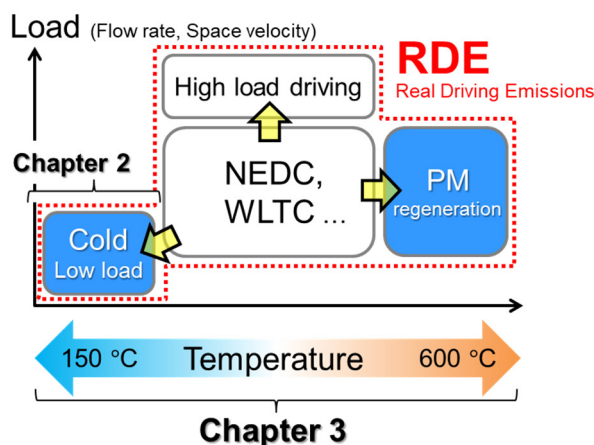


Fig. 3.1 Scope of considerations in Chapter 3

具体的には、現在、自動車用 SCR 触媒として多く採用されているゼオライト触媒の Cu-Chabazite 触媒を用いて 150 °C～600 °C の温度域で、Cu の活性点及び Brønsted 酸点上での NO<sub>x</sub> 浄化反応について解析を行い、実使用条件での NO<sub>x</sub> 浄化反応性の向上及び反応のモデル化のために必要となる反応メカニズムについて解析を行う。ここで、Urea-SCR システムでは 200 °C 以上の温度域においては、運転中に還元剤である Urea 水を SCR 触媒に添加供給しながら NO<sub>x</sub> を浄化する使い方がされること、また、RDE 規制対応技術として、Urea が分解する温度未満から直接 NH<sub>3</sub>

ガスを供給するようなシステム<sup>(75)</sup>についても検討が行われ、将来的には 200 °C 未満の温度域においても還元剤を触媒に同時供給する可能性も有ることから、本章では NO<sub>x</sub> 成分に合わせて NH<sub>3</sub> を同時に SCR 触媒に供給した際の現象について解析している。反応条件としては、基本となる Standard-SCR 反応における現象説明を中心に、NO<sub>2</sub> が反応に関与する Fast-SCR 条件及び NO<sub>2</sub>-SCR 条件での現象についても検討を行う。そして、一連の評価を通して得られた解析結果から、各温度条件及びガス条件にて支配的に考慮すべき NO<sub>x</sub> 浄化反応について検討する。

## 3.2 実験手法

### 3.2.1 供試触媒諸元

供試触媒の諸元及び触媒材料諸元を表 3.1 に、写真を図 3.2 に示す。テストピースは、Flow-Through タイプのセラミック製モノリス基材に触媒成分を塗布したフルサイズ触媒から切り出して用いた。触媒成分には Cu-Chabazite を用い、反応における Cu の影響を解析するために、前章と同様にイオン交換をしていないゼオライトのみの H-Chabazite 触媒も評価した。初期性能安定化のための処理として、材料特性の変化が起こらない条件を選定し、550 °C の大気雰囲気下で 3 時間熱処理を実施していることは、前章と同じである。また、特性の異なる触媒の評価を行うため、800 °C の水熱条件 (H<sub>2</sub>O: 10 %) で 20 時間処理した Cu-Chabazite 触媒も評価した。

Table 3.1. Specifications of Catalyst samples

Sample	D	E	F
Catalyst material	Cu-Chabazite	H-Chabazite	Cu-Chabazite
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.7	24.7	24.7
Cu wt. %	3.25	0	3.25
Substrate type	Flow-Through	Flow-Through	Flow-Through
Substrate material	Cordierite	Cordierite	Cordierite
Cell density cpsi	400	400	400
Coat g/L	80	80	80
Size mm $\phi \times L$	25 $\times$ 50	25 $\times$ 50	25 $\times$ 50
Aging condition	550 °C $\times$ 3 h (Air)	550 °C $\times$ 3 h (Air)	800 °C $\times$ 20 h (Hydrothermal)

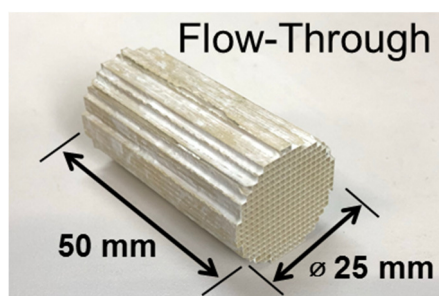


Fig. 3.2 Photograph of Catalyst sample

### 3.2.2 触媒反応性解析試験方法及び実験条件

本章における各種反応解析試験は、前章と同様にモデルガス試験装置にて、テストピースを用いて実施している。最初に、NO<sub>x</sub> 浄化反応への温度影響を解析するために、150 °C～600 °C の温度範囲にて、NO<sub>x</sub> 浄化反応に加え、関連する NH<sub>3</sub> 酸化及び NO-NO<sub>2</sub> 平衡反応の温度特性を評価し、触媒の反応温度特性を取得する。また、各温度条件においては、NO<sub>x</sub> 浄化中の Cu 活性点及び Brønsted 酸点への吸着種の被覆状態及び Cu 活性点の酸化状態について解析を行うため、反応試験後に TPD 試験を実施すると共に、O<sub>2</sub> の有無による NO<sub>x</sub> 浄化反応性の違いについても解析を行う。NO<sub>x</sub> 浄化条件としては、Standard-SCR, Fast-SCR, NO<sub>2</sub>-SCR の各条件での試験を行い、NO 及び NO<sub>2</sub> の単独の反応及び共存する場合の NO<sub>x</sub> 浄化反応経路について検討している。試験方法の詳細を以下に述べる。

#### (1) 触媒の反応温度特性評価方法

図 3.3 に定常条件での反応温度特性を評価するための試験方法の概略図を示す。試験は、低温側から高温側に温度を上げながら実施し、各温度条件における反応率が一定になることを確認してから次の温度条件に移行した。また、昇温区間では N<sub>2</sub> のみのガスに切り替え、各温度条件での計測時に狙いのガス構成に切り替えた。計測時のガス流量は、42 L/min で実施し、各反応特性を評価した際のガス構成は表 3.2 に示す通りである。

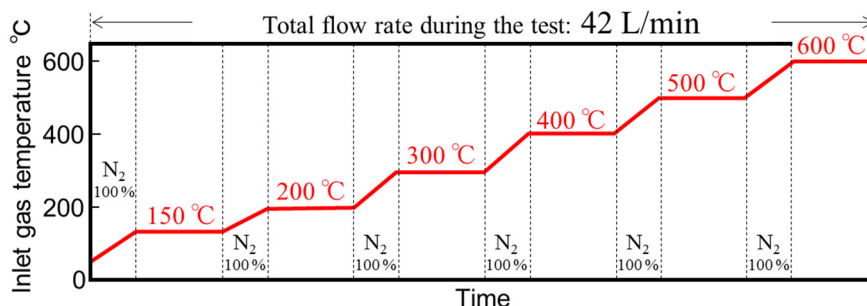


Fig. 3.3 Experimental test pattern for steady state tests

Table 3.2 Gas compositions and concentrations of steady state test (N<sub>2</sub> balance)

Test / Gas		NO ppm	NO <sub>2</sub> ppm	NH <sub>3</sub> ppm	O <sub>2</sub> %	H <sub>2</sub> O %
NO <sub>x</sub> reduction	Standard-SCR	300	–	300	10	10
	Fast-SCR	150	150	300	10	10
	NO <sub>2</sub> -SCR	–	300	400	–	10
NH <sub>3</sub> oxidation		–	–	300	10	10
NO-NO <sub>2</sub> equilibrium	NO oxidation	300	–	–	10	10
	NO <sub>2</sub> decomposition	–	300	–	–	10

## (2) 反応性解析試験方法: 150 °C～300 °C

図 3.4 に 150 °C～300 °C までの温度域における反応性解析試験方法の概略図を示す。最初に高温の N<sub>2</sub> 雰囲気中で前処理を実施した後、各評価温度まで降温させて一定温度の下で各種反応試験 (Reaction test) を実施する。反応試験の後は TPD (Temperature Programmed Desorption) 試験を行い、触媒出口側で観察される脱離成分から触媒への吸着成分ひいては活性サイト種について解析を行う。計測時のガス流量は、42 L/min で実施し、各反応試験時のガス構成は表 3.3 に示す通りである。各ガス構成の狙いについての説明は、次節の結果と考察の際に記載する。

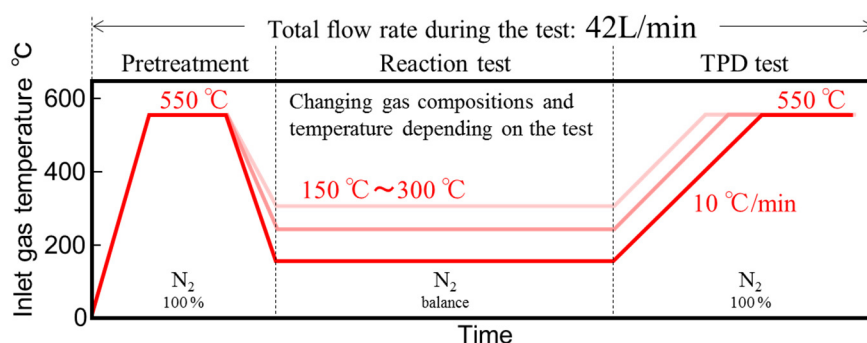


Fig. 3.4 Experimental test pattern from 150 °C to 300 °C

## (3) 反応性解析試験方法: 400 °C～600 °C

図 3.5 に 400 °C 以上の温度域における反応性解析試験方法の概略図を示す。400 °C 以上の温度域では、触媒内吸着種が減少し TPD 試験での分析が難しいことを確認したため、各温度にて反応試験のみを実施している。同様に、計測時のガス流量は 42 L/min で実施し、各反応試験時のガス構成は表 3.3 に示す通りである。各ガス構成の狙いについての説明は、次節の結果と考察の際に記載する。

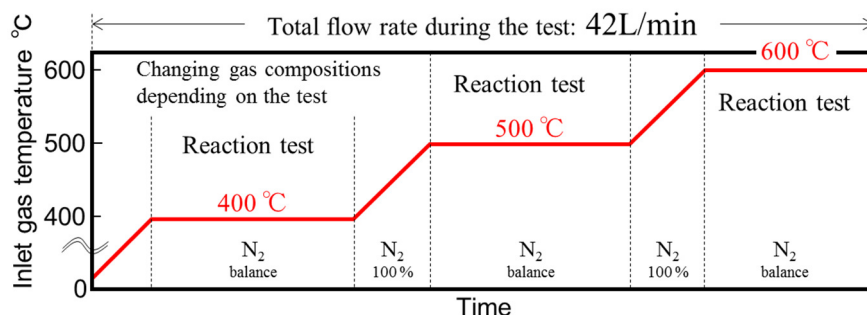


Fig. 3.5 Experimental test pattern from 400 °C to 600 °C

Table 3.3 Gas compositions and concentrations during reaction test (N<sub>2</sub> balance)

Test / Gas			NO ppm	NO <sub>2</sub> ppm	NH <sub>3</sub> ppm	N <sub>2</sub> O ppm	O <sub>2</sub> %	H <sub>2</sub> O %
Analysis on Standard-SCR	Standard-SCR		300	–	300	–	10	10
	NO reduction without O <sub>2</sub>	≤ 200 °C	300	–	–	–	–	10
		≥ 300 °C	300	–	300	–	–	10
Analysis on Fast-SCR, NO <sub>2</sub> -SCR	Fast-SCR		150	150	300	–	10	10
	Without NO <sub>2</sub>		150	–	300	–	10	10
	NO <sub>2</sub> -SCR		–	300	400	–	–	10
	N <sub>2</sub> O reaction		–	–	300	200	–	10



### 3.3 実験結果及び考察

本節では, Standard-SCR 条件, Fast-SCR 条件, 及び NO<sub>2</sub>-SCR 条件の各 NO<sub>x</sub> 浄化条件における触媒内部の反応現象について温度域毎に解析を行う. 最初に, 基本的な反応温度特性について示した後, Standard-SCR 条件における NO の浄化現象について解析し, その現象を踏まえた上で NO<sub>2</sub> が関与する Fast-SCR 条件及び NO<sub>2</sub>-SCR 条件について検討を行う.

#### 3.3.1 基本特性

##### (1) NH<sub>3</sub> 吸着脱離特性

各サンプルの NH<sub>3</sub> 吸着脱離特性を NH<sub>3</sub>-TPD 試験で評価することで, 触媒内の反応活性点について解析した. 初期熱処理を 550 °C で実施したサンプル D とサンプル E については, 第 2 章にてその特性を示しているが, 800 °C にて 20 時間水熱条件下で処理したサンプル F での結果を含めた評価結果を, 試験方法と共に図 3.6(a)(b) に示す. サンプル F では, 高温側の NH<sub>3</sub> 脱離ピークが大きく低下しており, 水熱劣化により Brønsted 酸点が低減していることが分かる. 本節では, 主にサンプル D (Cu-Chabazite: Fresh) を用いるが, Cu 活性点と Brønsted 酸点の影響について切り分けを解析する際に, Brønsted 酸点の影響を直接解析する際にはサンプル E (H-Chabazite: Fresh) を, Brønsted 酸点が存在しない状態での Cu 活性点の影響について解析する場合にはサンプル F を用いた.

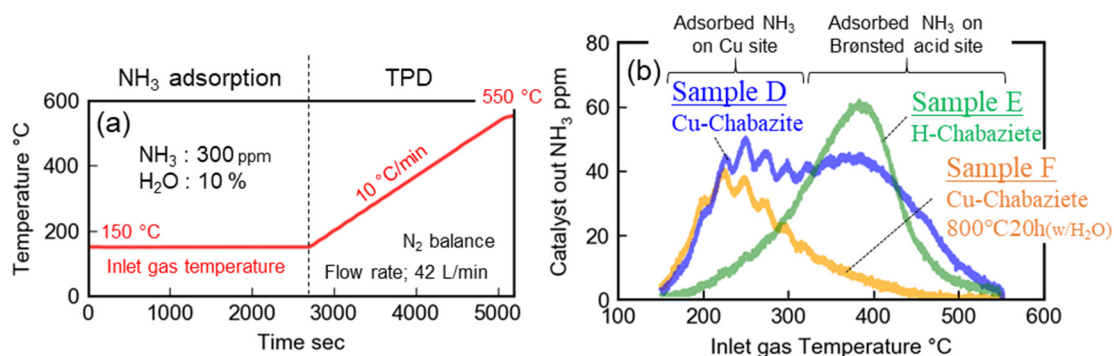


Fig. 3.6 (a) Test procedure of NH<sub>3</sub>-TPD, (b) Comparison of desorbed NH<sub>3</sub> profiles of samples

##### (2) 各種基本反応の温度特性

サンプル D を用い Cu-Chabazite 触媒の Standard-SCR, Fast-SCR 及び NO<sub>2</sub>-SCR 条件での NO<sub>x</sub> 浄化温度特性を調査した. 各条件の評価ガス構成は, 表 3.2 に示す通りである. 試験結果を, 図 3.7 に示す. 各条件における NO<sub>x</sub> 浄化率は, NO と NO<sub>2</sub> を合わせた濃度を NO<sub>x</sub> として, 触媒入口側及び出口側の濃度から, 式 (3-1) によって算出した.

$$\text{NO}_x \text{ conversion ratio} = \frac{\text{Inlet NO}_x \text{ concentration} - \text{Outlet NO}_x \text{ concentration}}{\text{Inlet NO}_x \text{ concentration}} \quad (3-1)$$

300 °C 付近の中温域における NO<sub>x</sub> 浄化性能は高い一方で、200 °C 未満の低温域及び 400 °C 以上の高温域において NO<sub>x</sub> 浄化性能は低下している。

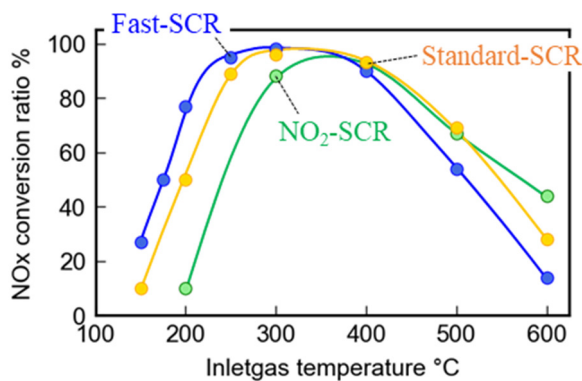


Fig. 3.7 NO<sub>x</sub> conversion ratio versus inlet gas temperature for the Cu-Chabazite catalyst under Standard-SCR, Fast-SCR and NO<sub>2</sub>-SCR

低温域での NO<sub>x</sub> 浄化性能の低下は反応速度が遅いことが要因である一方、高温域での低下は、図 3.8 に示すように、還元剤となる NH<sub>3</sub> の酸化による影響であると考えられる。ここで、NH<sub>3</sub> 酸化率は、式 (3-2) で算出した。

$$\text{NH}_3 \text{ conversion ratio} = \frac{\text{Inlet NH}_3 \text{ concentration} - \text{Outlet NH}_3 \text{ concentration}}{\text{Inlet NH}_3 \text{ concentration}} \quad (3-2)$$

NH<sub>3</sub> 酸化は高温における NO<sub>x</sub> 浄化の際の重要な副反応であり、第 5 章で詳細な解析を行う。

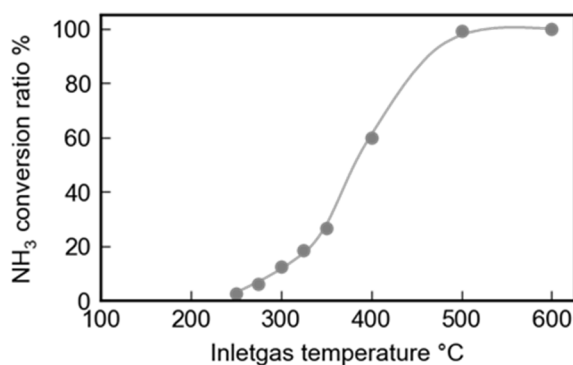


Fig. 3.8 NH<sub>3</sub> conversion versus inlet gas temperature for the Cu-Chabazite catalyst

次に、幅広い温度域にわたって解析を行うことから、各温度における NO-NO<sub>2</sub> 平衡反応について調査した。表 3.2 に示すように、NO の酸化特性は、10 %の水蒸気を含む N<sub>2</sub> 雰囲気において NO: 300 ppm と O<sub>2</sub>: 10 %の混合ガスを流通させた際の触媒出口側での NO<sub>2</sub> 生成濃度を計測し、NO<sub>2</sub> 分解特性は、10 %の水蒸気を含む N<sub>2</sub> 雰囲気において NO<sub>2</sub>: 300 ppm を流通させた際の触媒出口側での NO 生成濃度を計測することで、それぞれ式 (3-3) 及び式 (3-4) で算出した。

$$\text{NO oxidation ratio} = \frac{\text{Outlet NO}_2 \text{ concentration}}{\text{Inlet NO concentration}} \quad (3-3)$$

$$\text{NO}_2 \text{ decomposition ratio} = \frac{\text{Outlet NO concentration}}{\text{Inlet NO}_2 \text{ concentration}} \quad (3-4)$$

試験結果を図 3.9 に示す. NO 酸化は 300 °C 付近から起こる一方で 500 °C 以上の温度域では, ほぼ NO<sub>2</sub> 平衡濃度に一致している. また, NO<sub>2</sub> は 400 °C を超えると急激に分解し, 600 °C ではおよそ平衡濃度に近い濃度まで分解反応が進んでいる.

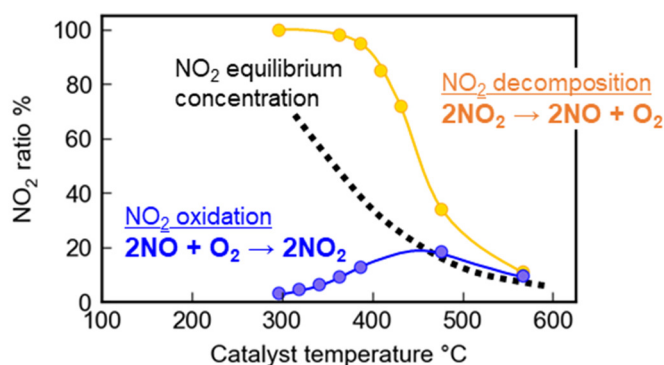


Fig. 3.9 Conversion ratios for NO oxidation and NO<sub>2</sub> decomposition

本章では, これらの特性をもとに, 低温域では 150 °C を, 中高温域では 300 °C を代表条件とし, 温度範囲としては 150 °C ~ 600 °C の幅広い温度帯で解析を行っている.

3.3.2 Standard-SCR 条件における NO<sub>x</sub> 浄化反応の解析

Standard-SCR 条件では, NO<sub>x</sub> 成分として NO のみが存在する. 第2章での解析結果より, NO は, 主に Cu 活性点上への吸着 NH<sub>3</sub> によって浄化される一方で, 図 3.10 に示すように, NH<sub>3</sub> 吸着時の Cu 活性点の価数状態の違いによって反応経路が異なることが示された. また, Br, 状態の違い酸点上への吸着 NH<sub>3</sub> も Cu 活性点との相互作用により NO を浄化する可能性も示した.

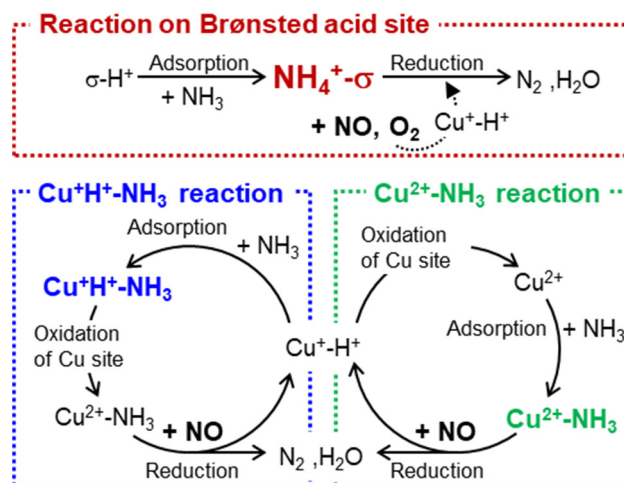


Fig. 3.10 NO reduction route in Cu/Zelite catalysts

本章では, Urea 水の添加を実施する 200℃以上の温度域まで含めて Urea-SCR システムでの NO<sub>x</sub> 浄化を想定した解析を行うため, NH<sub>3</sub> を NO<sub>x</sub> と同時に供給する反応条件での解析を行う. この場合, 反応ガス成分中に O<sub>2</sub> と NH<sub>3</sub> が共存するため, NH<sub>3</sub> の吸着反応と Cu 活性点の酸化反応が同時に起こる可能性が考えられる. すなわち, 図 3.10 における NH<sub>3</sub> 吸着からスタートする反応と Cu 活性点の酸化反応からスタートする反応が並列しておこり, 複数の反応経路で NO<sub>x</sub> が浄化される可能性が考えられる. そこで, 各温度条件において支配的となる反応経路について明らかにするため, NO<sub>x</sub> 浄化反応中の触媒内の状態について解析を行った. 具体的には, 各活性点への吸着種及びその被覆状態について解析を行うと共に, 反応中の Cu 活性点の酸化状態についても解析を行っている.

(1) 低温域 (200℃未満) における NO<sub>x</sub> 浄化反応の解析

NO<sub>x</sub> 浄化反応速度が遅い 200℃未満の低温域にて解析を行った. 試験方法を図 3.11 に示す. 試験は, サンプル D (Cu-Chabazite) を用い, 150℃にて, 表 3.3 に示す Standard-SCR のガス条件にて SCR 試験を行い, NO<sub>x</sub> 浄化率及び NH<sub>3</sub> のスリップ濃度が安定するまで反応させた. その

後, N<sub>2</sub> 雰囲気にて一定割合 (10 °C/min) で 550 °C まで昇温させた際の脱離 NH<sub>3</sub> の挙動解析をすることで NO<sub>x</sub> 浄化中の触媒内の NH<sub>3</sub> 吸着状態について解析した.

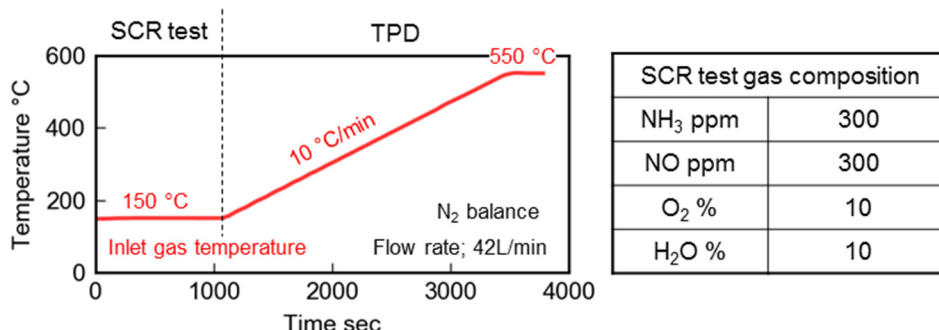


Fig. 3.11 Test procedure for analyzing NH<sub>3</sub> adsorption during SCR at 150 °C

図 3.12(a)は, SCR 試験及び TPD 試験中の触媒入口側と出口側の各ガス成分の濃度を示す. SCR 試験中に触媒出口側での NO の濃度が低下しており, NO が浄化されていることが分かる. また, TPD 試験中に温度に対して 2 つの NH<sub>3</sub> 脱離ピークが観察され, Cu の吸着点及び Brønsted 酸点共に NH<sub>3</sub> が吸着した状態で NO<sub>x</sub> 浄化反応が進んでいることが示唆される. 図 3.12(b)は, 第 2 章で示した NH<sub>3</sub>-TPD 試験での脱離 NH<sub>3</sub> 挙動と本試験の TPD 試験中の脱離 NH<sub>3</sub> の比較を示す. これらは, ほぼ同じ挙動を示しており, 150 °C では活性点への吸着 NH<sub>3</sub> の被覆率が 100 % に近い状態で反応が進行していることが分かる.

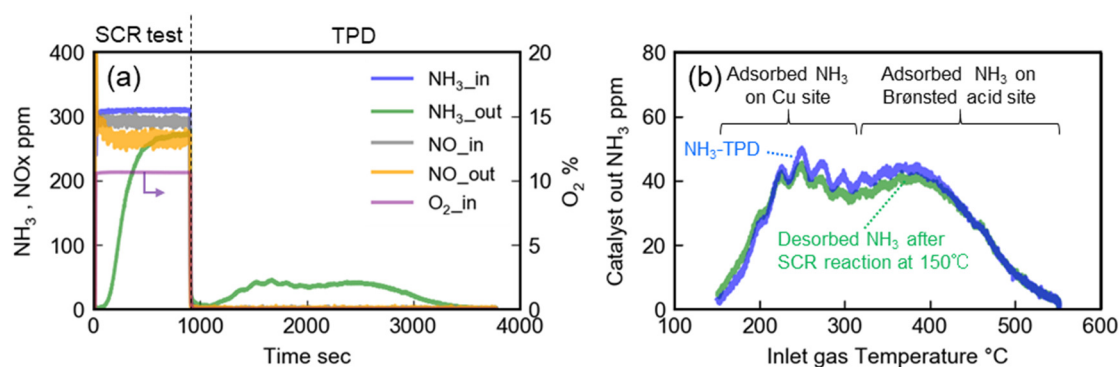


Fig. 3.12 (a) Inlet and outlet gas concentrations during the test. (b) Comparison of NH<sub>3</sub> desorption after steady state SCR at 150 °C and the catalyst's NH<sub>3</sub>-TPD profile

次に, 反応中の Cu 活性点の酸化状態について解析を行った. ここで, 第 2 章にて解析した NO 還元反応メカニズムに基づいて考えると, NH<sub>3</sub> が吸着した Cu は酸化した二価状態 (Cu<sup>2+</sup>) であれば O<sub>2</sub> が無くても NO と反応することが可能である. そこで NO<sub>x</sub> 浄化挙動が安定した後, O<sub>2</sub> が存在しないガス条件に切り替え, その際の NO と吸着 NH<sub>3</sub> の反応性を評価することで, O<sub>2</sub> が存在する

条件での NO<sub>x</sub> 浄化反応中の Cu 活性点の酸化状態について解析した。試験方法を、図 3.13 に示す。試験は、サンプル D (Cu-Chabazite) を用い、150 °C にて、表 3.3 に示す Standard-SCR のガス条件にて SCR 試験を行った後、Standard-SCR 条件から O<sub>2</sub> を無くしたガス条件に切り替えて反応試験を行った。各条件での反応試験は、NO<sub>x</sub> 浄化率及び NH<sub>3</sub> のスリップ濃度が安定するまで実施し、その後、N<sub>2</sub> 雰囲気にて一定割合 (10 °C/min) で 550 °C まで昇温させた際の脱離 NH<sub>3</sub> 量についても解析した。

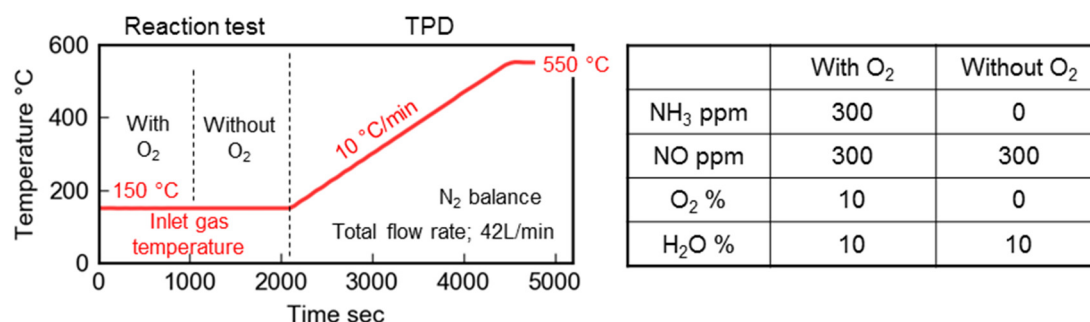


Fig. 3.13 Test procedure for analyzing the state of Cu sites during NO<sub>x</sub> reduction at 150 °C

図 3.14 に試験結果を示す。O<sub>2</sub> が存在しないガス組成に切り替えると、触媒入口と出口の NO 濃度が一致し、NO が反応していないことが分かる (図中破線囲い)。このことから、150 °C での NO<sub>x</sub> 浄化反応時に NH<sub>3</sub> が吸着している Cu の酸化状態は一価状態にあると考えられる。また、O<sub>2</sub> 無しでの NO との反応試験中から反応後の TPD 試験中にかけて脱離 NH<sub>3</sub> が確認された。この間の脱離 NH<sub>3</sub> 量は、図 3.12 で示した 150 °C での Standard-SCR 反応試験後の脱離 NH<sub>3</sub> 量とほぼ一致することから、このときの吸着 NH<sub>3</sub> も O<sub>2</sub> 無しの雰囲気下では反応しないことを確認した。

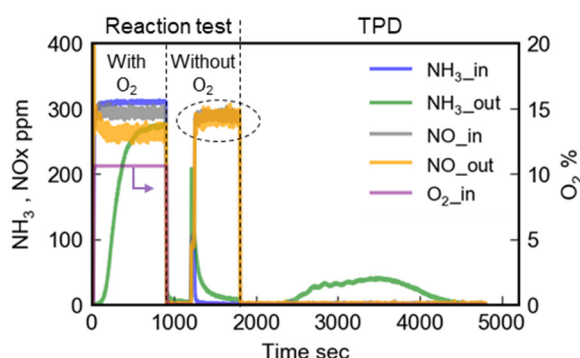


Fig. 3.14 Reactivity of adsorbed NH<sub>3</sub> and NO in the absence of O<sub>2</sub> after SCR at 150 °C

次に、200 °C 未満の温度域において NO<sub>x</sub> 浄化反応温度を変化させた際の反応後の脱離 NH<sub>3</sub> をについて解析を行った。試験は、図 3.12 と同様の試験方法で実施し、その際の SCR 試験は

160 °C及び 170 °Cで行った. 各温度での SCR 試験後に実施した TPD 試験における脱離 NH<sub>3</sub> の挙動を NH<sub>3</sub>-TPD 試験の結果と比較したものを, 図 3.15 に示す. 温度の上昇と共に, Cu 活性点への吸着 NH<sub>3</sub> に対応するピークが低減していくことから, 供給 NH<sub>3</sub> による NO 還元反応は主に Cu 活性点上で起こり, Brønsted 酸点はあまり寄与していないことが示唆される.

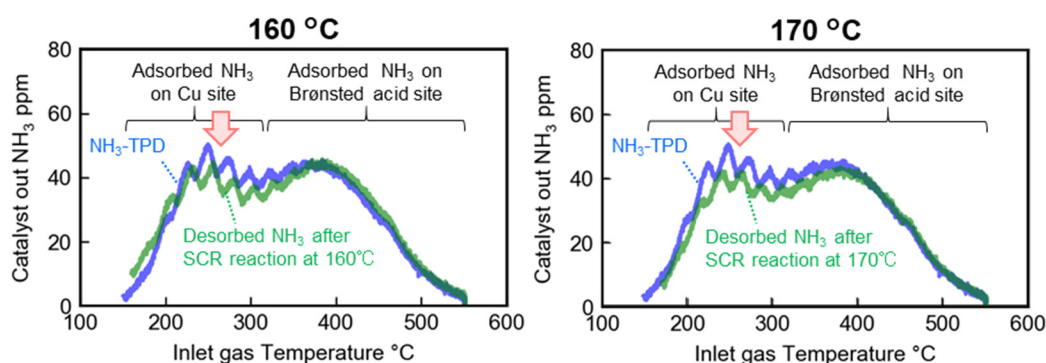


Fig. 3.15 Comparison of NH<sub>3</sub> desorption after steady state SCR and the catalyst's NH<sub>3</sub>-TPD profile at the temperature of 160 °C and 170 °C

以上の結果から, 低温域での NO<sub>x</sub> 浄化時の反応経路について検討した. 低温域では, Cu 活性点への吸着 NH<sub>3</sub> の被覆率が 100 %に近い状態にあり, かつ, 酸化状態として一価で存在している. つまり, NH<sub>3</sub> の吸着速度が Cu 活性点の酸化速度を上回っているため Cu 活性点が酸化される前に NH<sub>3</sub> が Cu 活性点に吸着しており, 第 2 章にて示した反応メカニズムに基づいて考えると, 図 3.16 に示すように, Cu<sup>+</sup>H<sup>+</sup>に NH<sub>3</sub> が吸着する側の経路(青のハッチング)が支配的に働いていることが示唆される.

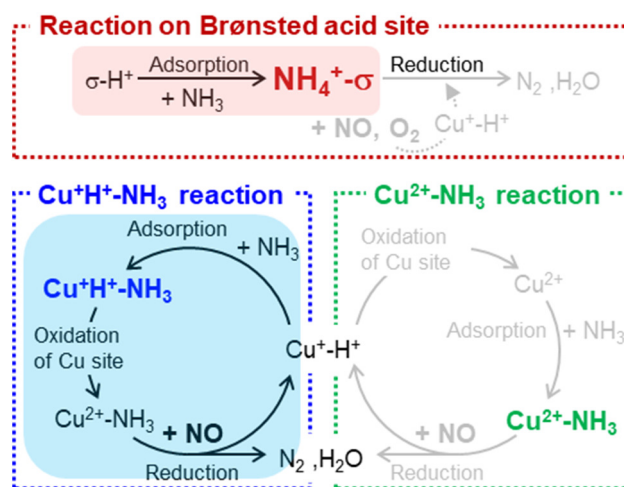


Fig. 3.16 Reaction pass of NO<sub>x</sub> reduction during low temperature Standard-SCR

一方で、低温域での Brønsted 酸点上での NO<sub>x</sub> 浄化については NO<sub>x</sub> 浄化反応後の高温側の脱離 NH<sub>3</sub> のピークが NH<sub>3</sub>-TPD での結果とほぼ一致していること、及び図 3.15 に示したように温度上昇時も変化がほぼ無いことから、NH<sub>3</sub> 吸着(赤のハッチング)のみが起きており、NO<sub>x</sub> 還元反応は起きていないと推察される。

これらの結果から、低温域で供給 NH<sub>3</sub> により NO<sub>x</sub> 浄化反応が起こる場合には、表 3.4 に示す反応ステップで NO<sub>x</sub> 浄化反応が起こっていると考えられる。

Table 3.4 Reactions assumed to be involved in NO<sub>x</sub> reduction during low temperature SCR

Reaction step	Reaction formula
Step1: NH <sub>3</sub> adsorption	$\text{NH}_3 + \text{Cu}^+\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^+\text{H}^+-\text{NH}_3$
Step2: Cu site oxidation	$4\text{Cu}^+\text{H}^+-\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{Cu}^{2+}-\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
Step3: NO reduction	$\text{Cu}^{2+}-\text{NH}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^+\text{H}^+$



(2) 中高温域 (300 °C 以上) における NO<sub>x</sub> 浄化反応の解析

中高温域での NO<sub>x</sub> 浄化において支配的となる反応経路を明らかにするため、低温域と同様に、NO<sub>x</sub> 浄化反応時の各活性点への吸着種及びその被覆状態について解析を行うと共に、反応中の Cu 活性点の酸化状態について解析した。試験方法を図 3.17 に示す。300 °C にて、表 3.3 に示した Standard-SCR 条件での SCR 試験を NO<sub>x</sub> 浄化率及び触媒出側の NH<sub>3</sub> の濃度が安定するまで実施した。その後、N<sub>2</sub> 雰囲気にて一度 150 °C まで冷却してから、一定割合 (10 °C/min) で 550 °C まで昇温させた際の脱離 NH<sub>3</sub> を解析した。

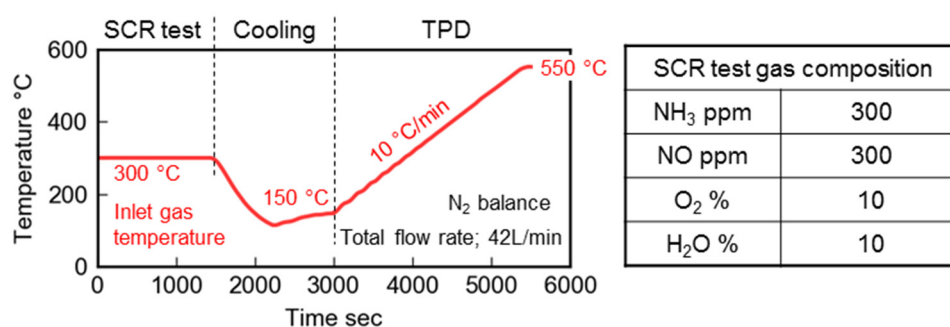
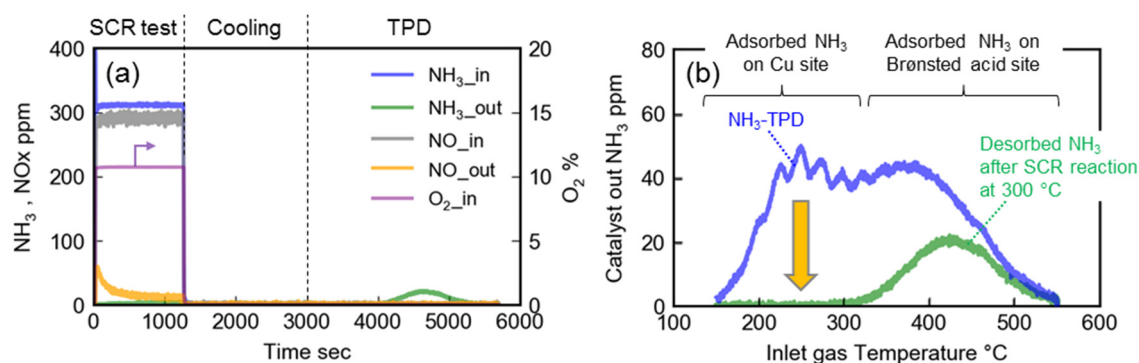
Fig. 3.17 Test procedure for analyzing NH<sub>3</sub> adsorption during SCR at 300 °C

図 3.18(a)は、SCR 試験及び TPD 試験中の触媒入口側と出口側の各ガス成分の濃度を示す。SCR 試験から TPD 試験前の触媒冷却期間までは脱離 NH<sub>3</sub> 成分が観察されないが、TPD 試験中には脱離 NH<sub>3</sub> が観測され 300 °C の NO<sub>x</sub> 浄化中にも NH<sub>3</sub> が吸着していることが分かる。一方で、TPD 試験での脱離 NH<sub>3</sub> は、低温時と異なり温度に対して 1 つのピークのみとなっていることが分かる。図 3.18(b)は、TPD 試験での脱離 NH<sub>3</sub> 挙動と NH<sub>3</sub>-TPD 試験の比較を示すが、Cu 活性点への吸着 NH<sub>3</sub> の脱離が殆ど観察されず、300 °C においては Cu 活性点への吸着 NH<sub>3</sub> の被覆率が 0 % 付近にて反応が進行していると考えられる。

Fig. 3.18 (a) Inlet and outlet gas concentrations during the test. (b) Comparison of NH<sub>3</sub> desorption after steady state SCR at 300 °C and the catalyst's NH<sub>3</sub>-TPD profile

次に、反応中の Cu 活性点の酸化状態について検討した。図 3.18(b)の結果より、TPD 試験中に Cu 活性点への吸着 NH<sub>3</sub>に対応する NH<sub>3</sub>脱離が観察されないことから、中高温域での NO<sub>x</sub> 浄化反応中には、Cu 活性点には NH<sub>3</sub>が殆ど吸着していない。このため、低温域のように NH<sub>3</sub>供給をしない状態での反応解析が難しい。そこで、300℃以上の中高温域においては、表 3.3 に示す O<sub>2</sub> 無しでの NO 浄化反応試験条件において、同時に NH<sub>3</sub>も供給することで NO との反応時に還元剤を Cu 活性点に供給できるようにして試験を実施した。試験結果を、図 3.19 に示す。300℃の場合には、低温域とは異なり O<sub>2</sub>が存在しない場合でも触媒入口と出口での NO 濃度に差が見られ、NO が反応していることが分かる。この結果から、300℃において O<sub>2</sub>が存在する前半の NO<sub>x</sub> 浄化反応中に Cu 活性点は主に Cu<sup>2+</sup>として存在していると推測される。ここで、O<sub>2</sub>供給を無くした場合、NO は反応開始後暫くすると入口と出口濃度が等しくなっている。これは、Cu 活性点が Cu<sup>2+</sup>から Cu<sup>+</sup>H<sup>+</sup>に変化し O<sub>2</sub>無しでは NO 還元できなくなったためであると考えられる。

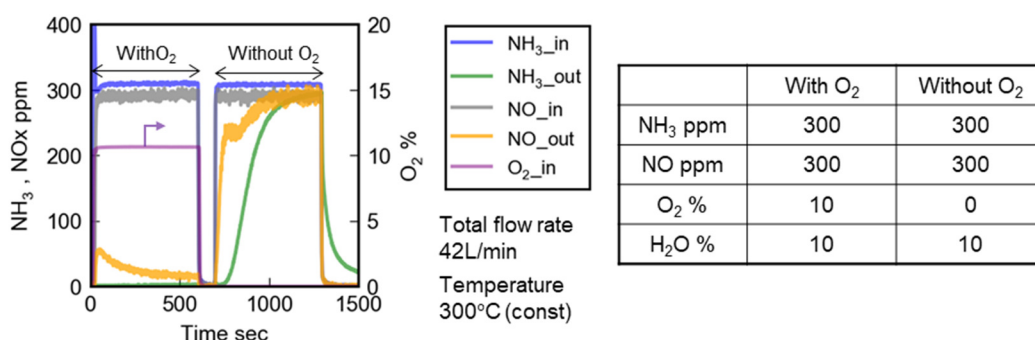


Fig. 3.19 NH<sub>3</sub>-NO reactivity of the Cu-Chabazite catalyst with and without O<sub>2</sub> at 300 °C

さらに、高温域の 400～600℃においても同様に NO<sub>x</sub> 浄化反応性解析を行った。試験結果を、図 3.20 に示す。400℃以上の温度域でも O<sub>2</sub>が存在しない条件にて NO が反応することが確認されたことから、同様に Cu<sup>2+</sup>が触媒中に存在していると考えられる。

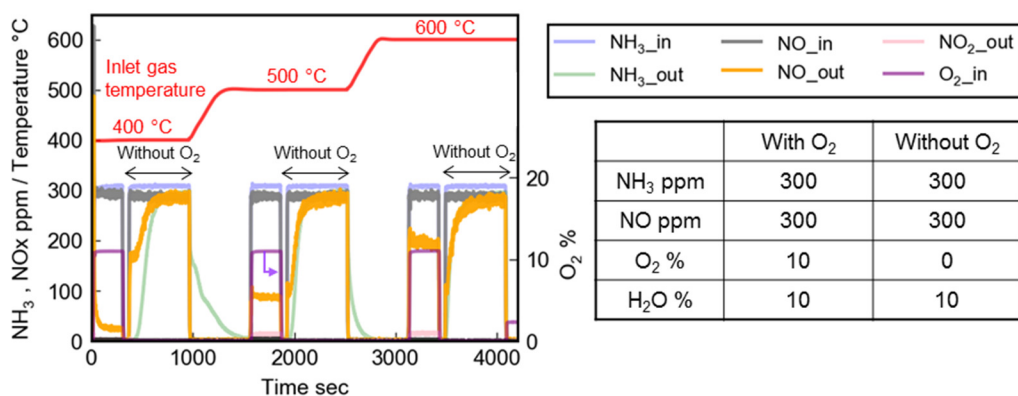


Fig. 3.20 NH<sub>3</sub>-NO reactivity of the Cu-Chabazite with and without O<sub>2</sub> at 400 °C or higher

最後に、各温度での O<sub>2</sub> 非共存下における NO の反応量を比較した。図 3.21 に示すように、その反応量は温度によらず、ほぼ一定の値を示した。また、この時に反応した NO 物質量は 150 °C での NH<sub>3</sub> 吸着平衡時の時の Cu 活性点への吸着 NH<sub>3</sub> の物質量におおよそ一致したことから、高温域では、NH<sub>3</sub> が吸着する前に、ほぼ全ての Cu 活性点が酸化されていると考えられる。

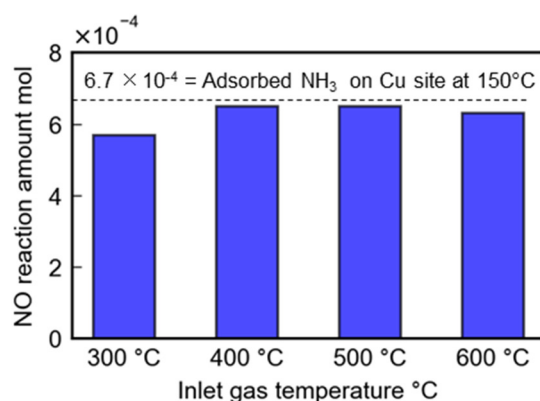


Fig. 3.21 Consumption of NO in the absence of O<sub>2</sub> at 300 °C and above

以上の結果から、中高温域での NO<sub>x</sub> 浄化時の反応経路について検討した。中高温域において Cu 活性点では吸着 NH<sub>3</sub> の被覆率が 0 % 付近にあり、かつ酸化された二価状態で存在している。つまり、低温域と比較し Cu 活性点の酸化速度が速くなる一方で、NH<sub>3</sub> 吸着脱離平衡が脱離側に移動し相対的に NH<sub>3</sub> 吸着速度が遅くなるため、Cu 活性点に NH<sub>3</sub> が吸着する前に Cu 活性点が酸化されていると考えられる。そのため、Cu 活性点では、Cu<sup>+</sup>H<sup>+</sup> が酸化される側の経路 (図 3.22: 緑のハッチング) が支配的に働いていると考えられる。

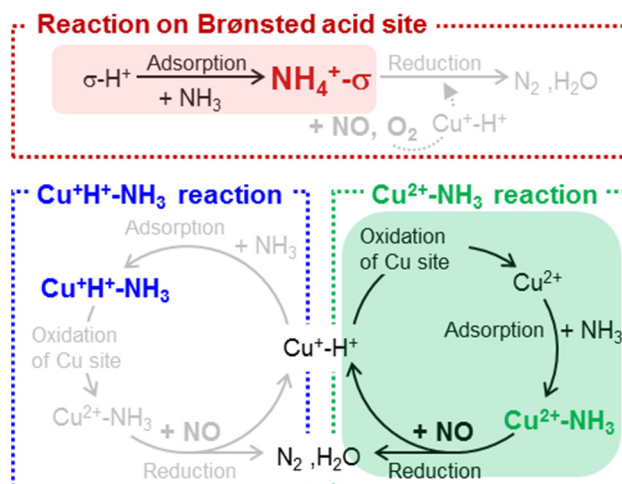


Fig. 3.22 Reaction pass of NO<sub>x</sub> reduction during high temperature Standard-SCR

これらの結果から、中高温域で供給 NH<sub>3</sub> により NO<sub>x</sub> 浄化反応が起こる場合には、表 3.5 に示す反応ステップで NO<sub>x</sub> 浄化反応が起こっていると考えられる。ここで、供給 NH<sub>3</sub> による反応の場合には、吸着 NH<sub>3</sub> のみの場合と異なり、NH<sub>3</sub> が気相に存在することから、図 3.22 の Cu 活性点での反応サイクルが止まることなく進むため、NO<sub>x</sub> 還元は主に Cu の活性点上で起こると考えられる。

Table 3.5 Reactions assumed to be involved in NO<sub>x</sub> reduction during middle to high temperature.

Reaction step	Reaction formula
Step1: Cu site oxidation	$4\text{Cu}^+\text{H}^+ + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
Step2: NH <sub>3</sub> adsorption	$\text{NH}_3 + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$
Step3: NO reduction	$\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^+\text{H}^+$

(3) 200 °C～300 °Cでの NO<sub>x</sub> 浄化反応の解析

これまでの解析により, Cu-Chabaziete 触媒では, Standard-SCR 反応中の触媒状態が温度域により大きく変化し, 200 °C未満の低温域では, Cu 活性点が主に一価( $\text{Cu}^+\text{H}^+$ )で存在すると共に吸着  $\text{NH}_3$  の被覆率が 100 %付近で反応が進行する一方で, 300 °C以上の中高温では, Cu 活性点は主に二価( $\text{Cu}^{2+}$ )で存在し, 反応中の吸着  $\text{NH}_3$  の被覆率が 0 %付近となることを示した. そこで, この間の温度範囲における Cu 活性点の価数状態及び  $\text{NH}_3$  吸着状態の変化について解析を行った. 試験は, 200 °Cと 250 °Cにて, 図 3.11 と同様の方法で実施した. 図 3.23 は, 各評価温度における NO<sub>x</sub> 浄化反応後の TPD 試験中における脱離  $\text{NH}_3$  を  $\text{NH}_3$ -TPD 試験結果と比較したものを示す. 脱離  $\text{NH}_3$  量は温度上昇と共に減少するものの, 低温側で脱離する  $\text{NH}_3$  が 200 °C及び 250 °Cの場合にも認められることから, Cu 活性点に  $\text{NH}_3$  が吸着していることが分かる.

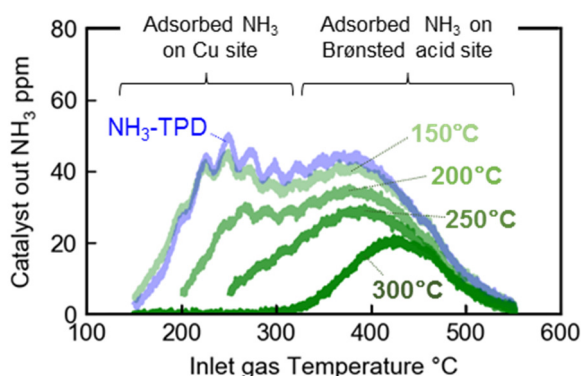


Fig. 3.23 Comparison of  $\text{NH}_3$  desorption after steady state SCR at the temperature from 150 °C to 300 °C and the catalyst's  $\text{NH}_3$ -TPD profile

次に, 200 °Cでの Cu 活性点が二価状態( $\text{Cu}^{2+}$ )であるか一価状態( $\text{Cu}^+\text{H}^+$ )であるかについて解析した. 試験は, 200 °C未満と 300 °C以上それぞれにおける試験方法(図 3.13, 図 3.19 参照)と同様の方法で行い,  $\text{O}_2$  非共存下での NO 供給時に,  $\text{NH}_3$  を供給する場合としない場合での NO の反応性を評価した. もし Cu 活性点に吸着している  $\text{NH}_3$  が  $\text{Cu}^{2+}$  に吸着された  $\text{NH}_3$  として存在しているならば,  $\text{NH}_3$  を供給せずとも NO のみで SCR 反応が起きることになる. 或いは,  $\text{NH}_3$  が吸着していない Cu 活性点でもその状態が二価( $\text{Cu}^{2+}$ )である場合には,  $\text{NH}_3$  を供給することで SCR 反応が起こることになる. このような仮説のもと, それぞれの NO 反応量について比較を行った. 図 3.24(a)(b)に試験結果を示す. 図 3.24(a)より,  $\text{O}_2$  非共存下において NO の入口と出口濃度にわずかながら差異があることから,  $\text{NH}_3$  の供給が無くても一部の NO が反応していることが分かる. 一方, 図 3.24(b)より,  $\text{O}_2$  非共存下において  $\text{NH}_3$  を同時に供給すると, NO の入口と出口濃度に大きな差

が生じており, NO の反応量が増加していることが明らかである. これらの結果より, 200 °C においては触媒内に  $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$  ( $\text{O}_2$  と  $\text{NH}_3$  無しで NO と反応可能) と  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{NH}_3$  供給すれば  $\text{O}_2$  無しで NO と反応可能) が共存していると考えられる.

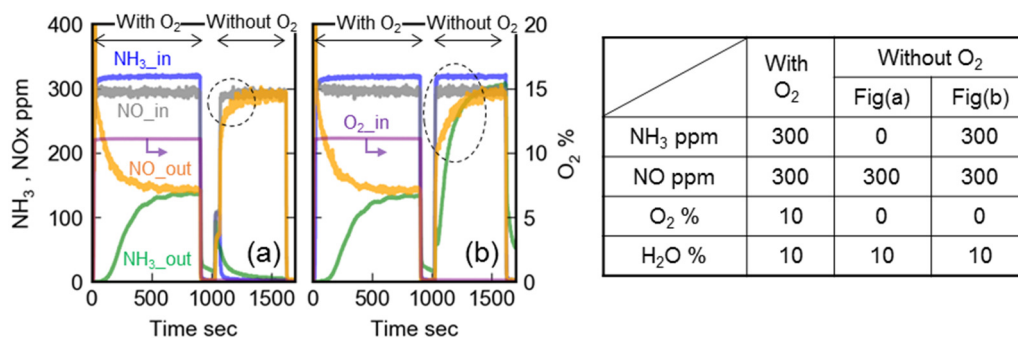


Fig. 3.24 Reactivity of NO with adsorbed  $\text{NH}_3$  (a), reactivity of NO with adsorbed  $\text{NH}_3$  and gaseous  $\text{NH}_3$  (b) in the absence of  $\text{O}_2$  after SCR at 200 °C

また, 200 °C で反応した NO 量を他の温度条件で反応した NO 量と比較 (図 3.25) すると, 反応量は 200 °C 未満と 300 °C 以上での反応量の間程度に存在していることが分かる. 300 °C 以上の中高温域との NO 反応量の差は,  $\text{NH}_3$  を供給しても  $\text{O}_2$  非共存条件では NO と反応しなかった Cu 活性点の量, すなわち  $\text{Cu}^+\text{H}^+$  或いは  $\text{Cu}^+\text{H}^+\text{-NH}_3$  であると推察される. そのため, 200 °C においては, 一価の Cu 活性点も存在していると推定される. これらの結果より, 200 °C から 300 °C の温度域は NO<sub>x</sub> 還元反応経路が変化する遷移温度領域であると考えられる.

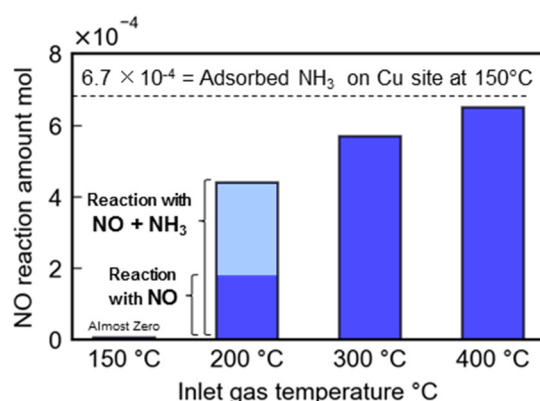


Fig. 3.25 Comparison of NO consumption in the absence of  $\text{O}_2$  at the temperature range from 150 °C to 400 °C

近年, Cu-Chabaziete 触媒においては, NO 還元反応性が温度域毎に変化し, 低温域から中高温域にかけて向上した NO 還元反応性が, 温度の上昇と共に一度低下し, 再度向上する特性を

持つことが報告<sup>(125)(126)</sup>されている. この NO 還元反応性の変化のメカニズムについては, 現在も研究が行われている段階でありそのメカニズムについては議論中の内容も多いが, 反応性が変化する温度域が本研究で示した反応経路が変化する温度域である 200 °C ~ 300 °C におおよそ一致しており, 温度域による反応経路の変化も NO 還元反応性の変化の要因の一つになっていると考えられる.

以上, Standard-SCR 条件における NO 還元反応の温度影響による反応メカニズムの違いについて実験的に明らかにした. 次項では, NO<sub>2</sub> が反応に関与する Fast-SCR 条件における NO<sub>x</sub> 浄化反応について解析を行う.

### 3.3.3 Fast-SCR 条件における NO<sub>x</sub> 浄化反応の解析

#### (1) NO<sub>x</sub> 成分毎の反応性の違い

本項では、NO と NO<sub>2</sub> の 2 種類の NO<sub>x</sub> 成分が存在する Fast-SCR 条件における NO<sub>x</sub> 浄化反応性について解析を行う。図 3.26 は、表 3.2 に示した Fast-SCR 条件にて、図 3.3 に示した方法で試験を実施した定常 NO<sub>x</sub> 浄化率及び各 NO<sub>x</sub> 成分の浄化率を示す。総括反応式(Fast-SCR :  $2\text{NH}_3 + \text{NO} + \text{NO}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ )で考えると、NO と NO<sub>2</sub> は量論比 1:1 で反応するはずであるが、実際の各 NO<sub>x</sub> 成分の浄化の内訳は 1:1 で反応しているわけではないことが分かる。

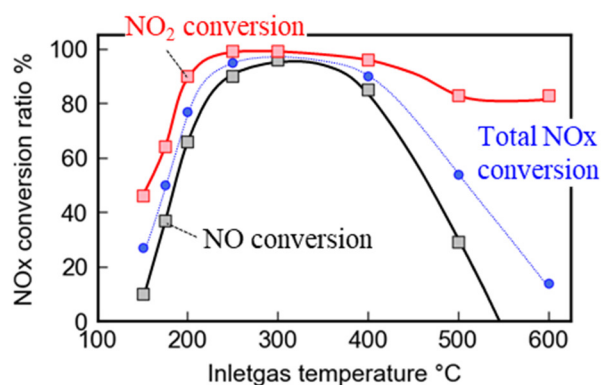


Fig. 3.26 NO and NO<sub>2</sub> conversion during Fast-SCR

次に、Fast-SCR 反応中の NO の反応性を、Standard-SCR での NO の反応性と比較した。それぞれの試験方法及びガス構成は、図 3.3 及び表 3.2 に示した通りである。図 3.27 に示すように、NO の浄化率は、300 °C 以下の温度域では Standard-SCR より向上する一方、高温域では大きく低下した。これらの結果から、NO と NO<sub>2</sub> が共存すると、単成分のみが存在する場合から反応特性が変化することが示唆された。そこで、Fast-SCR 条件における NO<sub>x</sub> 浄化反応性について温度域毎に解析を行った。

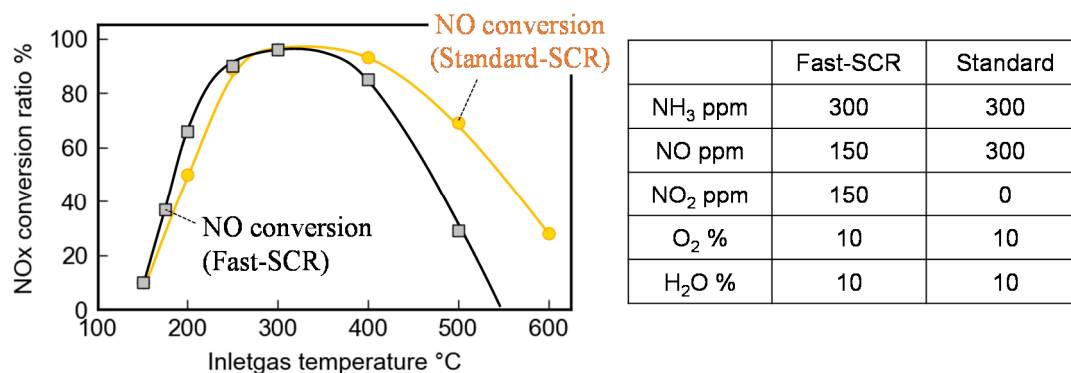


Fig. 3.27 Comparison of NO reactivity between Fast-SCR and Standard-SCR



(2) 低温域 (200 °C 以下) での NO<sub>x</sub> 浄化反応

まず, Fast-SCR 条件における低温域での NO<sub>x</sub> 浄化反応について検討した. 低温域における Fast-SCR 条件では, 200 °C より低温の温度域で副反応として NH<sub>3</sub> と NO<sub>2</sub> から硝酸アンモニウム (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) が生成することが知られている. この影響を低減するため, 200 °C で実験を行った. なお, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 生成反応については, 第 4 章にて詳細を議論する. 図 3.28 は, 200 °C の Fast-SCR 条件にて NO<sub>x</sub> 浄化性能を評価した結果と Fast-SCR 条件から NO<sub>2</sub> のみを除き NO の濃度条件を合わせて評価した結果の比較を示す. 他のガス条件に差が無いにもかかわらず, NO<sub>2</sub> が存在する方が触媒出口の NO 濃度が 10 ppm ほど低下しており, NO の浄化反応性が向上している.

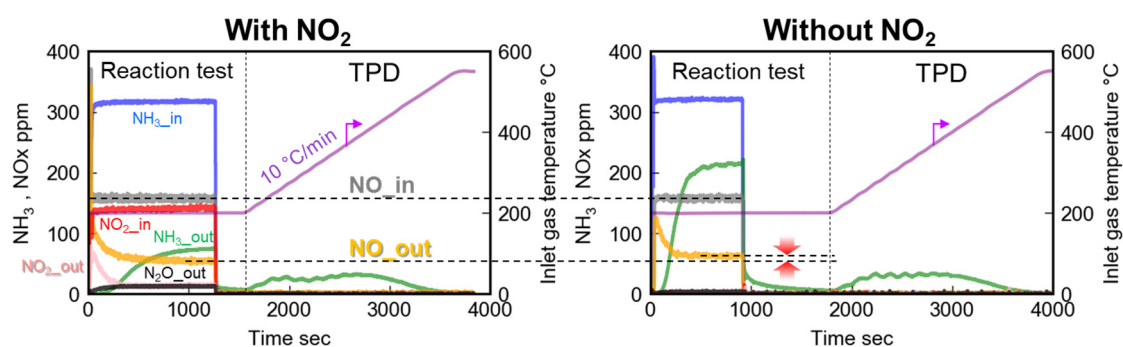


Fig. 3.28 Comparison of NO reactivities with and without NO<sub>2</sub> at 200 °C

図 3.29 に, それぞれの TPD 試験中における脱離 NH<sub>3</sub> を比較した結果を示す. 同図から, NO<sub>2</sub> を含んでいる方が 300 °C 付近のピークが低下している. この温度帯の脱離 NH<sub>3</sub> は Cu 活性点に吸着した NH<sub>3</sub> であることから, Cu 活性点への吸着 NH<sub>3</sub> 量が少なくなっていることが分かる. 3.3.2 項で述べた通り, 低温域での Standard-SCR の反応経路は, Cu<sup>+</sup>H<sup>+</sup> への吸着 NH<sub>3</sub> を起点として NO の還元反応が進む. 今回の比較から NO<sub>2</sub> が共存すると, Cu<sup>+</sup>H<sup>+</sup> への吸着 NH<sub>3</sub> による NO の浄化特性は低下すると考えられ, NO<sub>2</sub> が関与する別の浄化メカニズムの存在が示唆される. そこで, 次に NO との相互作用を考慮しながら NO<sub>2</sub> の反応について検討した.

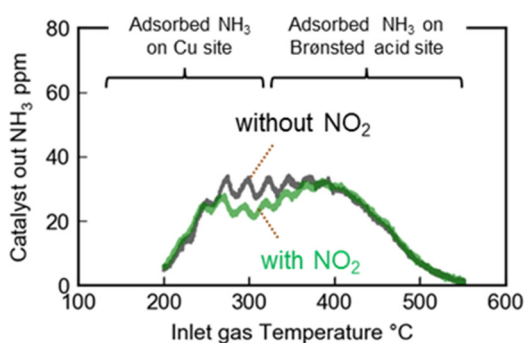


Fig. 3.29 Comparison of NH<sub>3</sub> desorption after NH<sub>3</sub>-NO reaction with and without NO<sub>2</sub> at 200 °C

NO<sub>2</sub>が関与する NO<sub>x</sub> 浄化反応については、NO<sub>2</sub>が触媒内で形成する吸着種が関与する反応が提唱されている<sup>(105)</sup>. そこで、まず触媒内での NO<sub>x</sub> 成分の吸着性について検討を行った. 図 3.30(a)(b)は、Cu-Chabazite 触媒(サンプル D)を用いてNO<sub>2</sub>の吸着性を評価した結果を示す. 試験は、150 °Cにて H<sub>2</sub>O 共存化で NO<sub>2</sub> を供給し、その後一定割合(10 °C/min)で昇温させた. TPD 中に NO<sub>2</sub>の脱離が観察され、本実験においても触媒内に NO<sub>2</sub>由来の吸着種が生成していることが考えられる. また、NO<sub>2</sub> 供給時の挙動を時系列で解析すると、供給初期において触媒出口側で NO が生成していることが分かる.

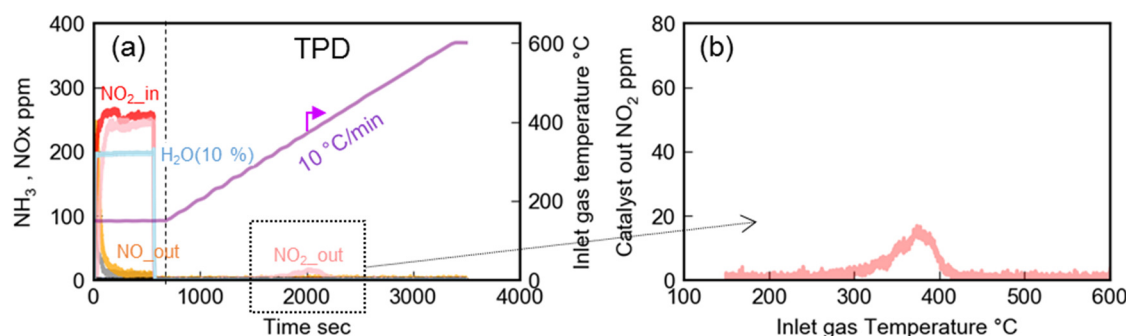


Fig. 3.30 The test profile of NO<sub>2</sub>-TPD (a), and desorbed NO<sub>2</sub> during temperature increase (b)

これは、下記の式(3-5)で示す平衡反応が起こっているためだと考えられ、Tyrsted らは NO<sub>x</sub> 浄化反応において重要な役割を果たす可能性がある指摘している<sup>(124)</sup>.



上記の平衡反応を確認するため、図 3.31 に示すように、200 °Cにおいて NO<sub>2</sub> を供給した後に、一度 N<sub>2</sub> 雰囲気切换到り替え、その後 NO を供給した際の触媒入口と出口における各ガス成分の濃度を時系列で計測した.

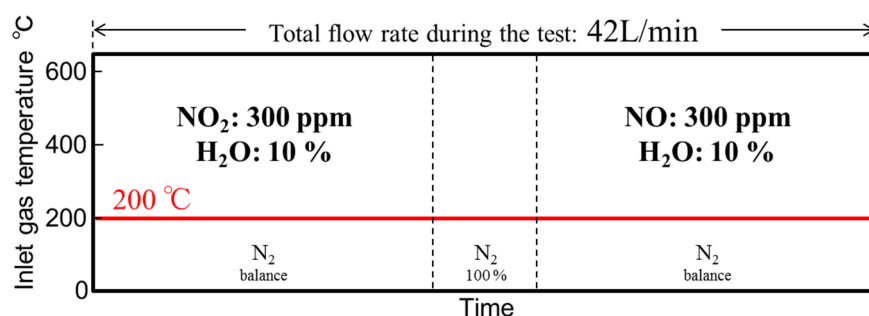


Fig. 3.31 The test profile of NO<sub>2</sub> adsorption and NO supply after NO<sub>2</sub> adsorption

NO<sub>2</sub> 供給時の試験結果を図 3.32(a)に示す. 触媒出口側で NO が観察されており、200 °Cにて NO<sub>2</sub>を流入させると、式(3-5)の平衡が右向き移動し、その結果NOが脱離したことが示唆される.

逆に, 図 3.32(b)に示す NO 供給時の試験結果では, 触媒出口側で NO<sub>2</sub> が生成しており, 200 °C にて(3-5) 式の反応の平衡が左向き移動し, その結果 NO<sub>2</sub> が脱離したと考えられる. ここで, 図 3.32(b)における横軸の時間は, NO<sub>2</sub> 供給時をゼロとしたときの経過時間で示している.

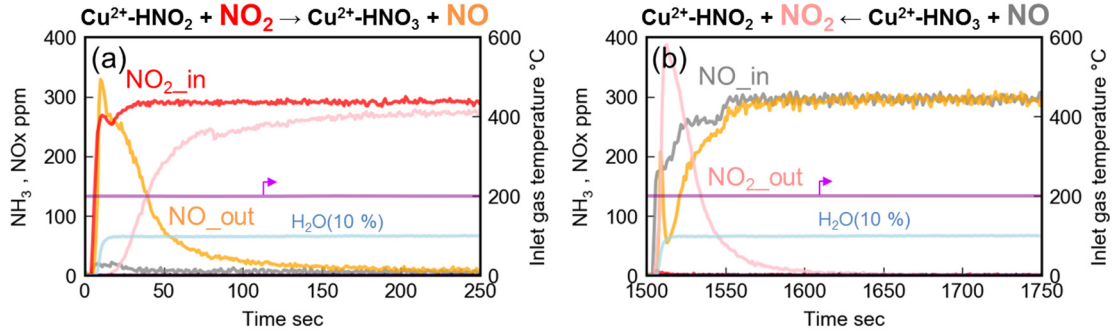


Fig. 3.32 The inlet and outlet gas composition during NO<sub>2</sub> adsorption (a), and the inlet and outlet gas composition during NO supply after NO<sub>2</sub> adsorption (b)

次に, (3-5)式の反応前に起こる NO<sub>2</sub> 吸着について検討した. 吸着反応としては, Cu<sup>+</sup>H<sup>+</sup>への NO<sub>2</sub> 吸着反応の(3-6)式に加え, (3-7) 式による NO と O<sub>2</sub>からの HNO<sub>3</sub> 生成が考えられる<sup>(105)</sup>.



低温域において, 式(3-6)及び(3-7)のいずれが優勢かについて調べるため, O<sub>2</sub> 共存下において NO を供給した際の NO<sub>x</sub> 成分の吸着性を調査した. 結果を図 3.33(a)(b)に示す. 同図から, TPD 試験中にも NO<sub>x</sub> 成分の脱離は観察されておらず, 低温域では, 式(3-7)で示すような NO の吸着は支配的には起きていないと考えられる.

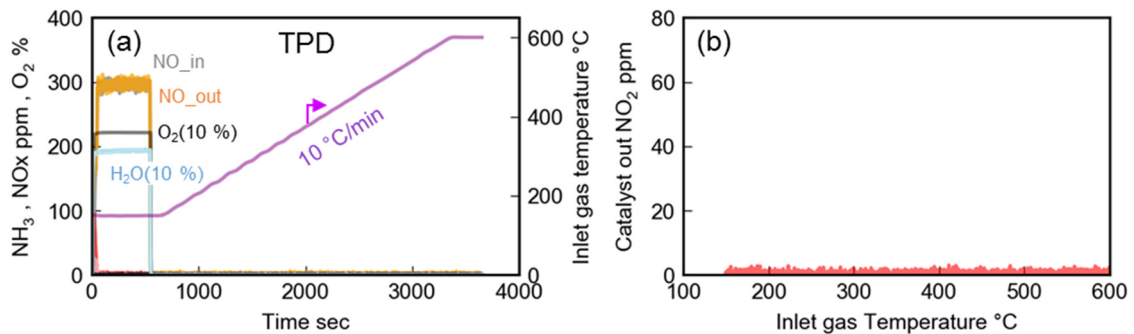
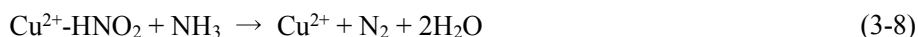
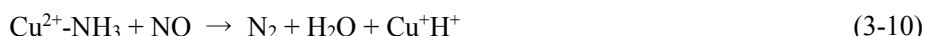


Fig. 3.33 The test profile of NO adsorption in the presence of O<sub>2</sub> and the subsequent temperature increase (a), and desorbed NO<sub>2</sub> during temperature increase (b)

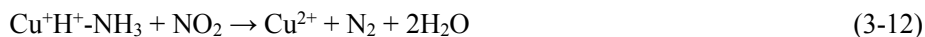
これらの結果から、低温域では主に反応(3-6)を起点として、反応(3-5)が進んでいると考えられる。NO<sub>2</sub>の浄化は、NO<sub>2</sub>吸着種であるCu<sup>2+</sup>-HNO<sub>2</sub>とNH<sub>3</sub>の反応により起こる反応経路の可能性が報告されており<sup>(105)</sup>、反応(3-6)で生成したCu<sup>2+</sup>-HNO<sub>2</sub>とNH<sub>3</sub>による反応(3-8)で表現できる。



この反応で生成したCu<sup>2+</sup>は、下記の反応(3-9)、(3-10)によりNOを還元することが可能となる。

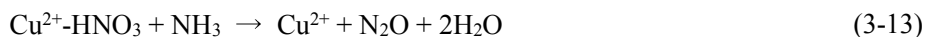


反応式(3-6)～(3-10)を足し合わせると総括反応式としてのFast-SCR反応となるため、反応(3-8)を経由する経路で反応が進む場合、NOとNO<sub>2</sub>の反応比は1:1となる。また、第2章の検討結果より、一価のCu<sup>+</sup>H<sup>+</sup>への吸着NH<sub>3</sub>(Cu<sup>+</sup>H<sup>+</sup>-NH<sub>3</sub>)は、式(3-11)、(3-12)で示すように、NO<sub>2</sub>と直接反応し還元することが可能である。このため、図3.29の結果で示したように触媒内にCuへの吸着NH<sub>3</sub>が残存したものと推察される。



同様に、この反応で生成したCu<sup>2+</sup>は反応(3-9)、(3-10)によりNOを還元することが可能となるため、反応(3-12)を経由する経路で反応が進む場合にも、NOとNO<sub>2</sub>の反応比は1:1になる。

一方、Standard-SCR反応解析の結果から、Cu<sup>+</sup>H<sup>+</sup>-NH<sub>3</sub>はO<sub>2</sub>共存条件においてNOを還元することが可能であることから、表3.4で示される反応も起こる可能性がある。さらに、反応(3-5)、(3-6)で生成するCu<sup>2+</sup>-HNO<sub>3</sub>は、下記反応(3-13)で亜酸化窒素(N<sub>2</sub>O)を生成すると考えられる。実際に、図3.26のNO<sub>2</sub>共存条件においてN<sub>2</sub>Oが生成していることが確認できる。



この反応により生成したCu<sup>2+</sup>も同様に反応(3-9)、(3-10)でNOを還元することが可能となるが、反応(3-5)よりCu<sup>2+</sup>-HNO<sub>3</sub>の生成時にNO<sub>2</sub>からNOが生成されるため、収支としては下記の反応(3-14)で2モルのNO<sub>2</sub>が反応し、N<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>Oが1モルずつ生成される反応となる。



これらの反応経路をまとめると低温におけるFast-SCR反応条件においては、Cu活性点上においては、図3.34に示す経路①～④で反応が進んでいる可能性があると考えられる。

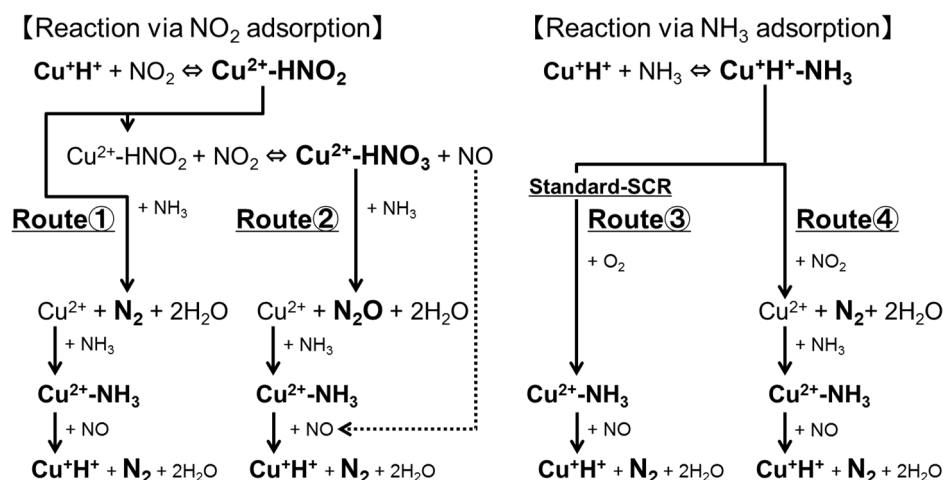
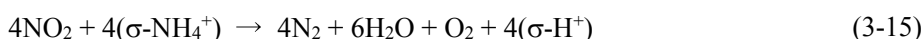
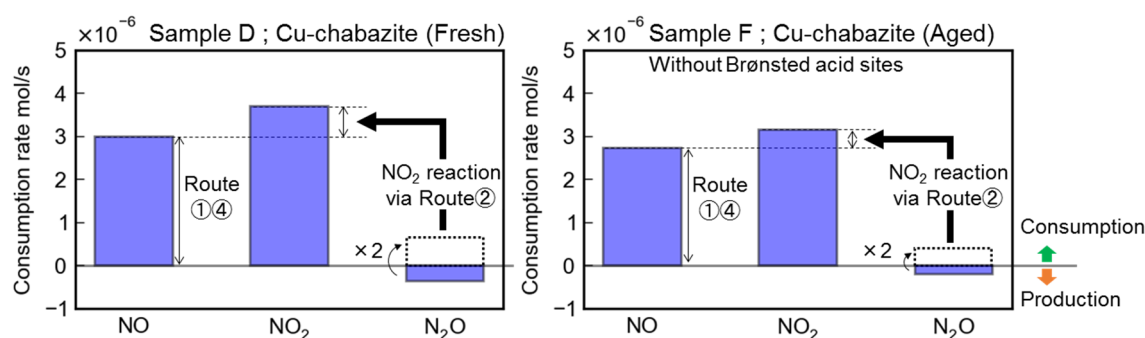


Fig. 3.34 Possible reaction routes on Cu sites during Fast-SCR at low temperature

次に、第 2 章での解析結果を考慮すると、低温域においては Brønsted 酸点(σ-H<sup>+</sup>)にて、反応(3-15)で NO<sub>2</sub> が浄化されている可能性も考えられる。



これらの反応経路の影響について検討するため、Fast-SCR 反応中の各 NO<sub>x</sub> 成分の浄化及び N<sub>2</sub>O の生成反応速度を定量的に解析した。ここで、Brønsted 酸点の影響については、Brønsted 酸点が殆ど存在しない Cu-Chabazite の劣化触媒(サンプル F)の反応速度を解析し、Fresh 触媒(サンプル D)の結果と比較することで検討を行っている。図 3.35 は、Fresh 触媒と劣化触媒における 200 °C の Fast-SCR 条件での NO、NO<sub>2</sub> の浄化及び N<sub>2</sub>O 生成速度を示す。2 mol の NO<sub>2</sub> から 1 mol の N<sub>2</sub>O が生成されると仮定した N<sub>2</sub>O 生成成分の NO<sub>2</sub> 消費速度を、計測された見かけの NO<sub>2</sub> 消費速度から差し引くと、これらの触媒で試験した結果は共に、NO と NO<sub>2</sub> の反応速度が同等となる。すなわち、NO は NO<sub>2</sub> と 1:1 で反応していると考えられる。


 Fig. 3.35 Analysis on reaction rates of NO, NO<sub>2</sub> consumption and N<sub>2</sub>O production during Fast-SCR at 200 °C and comparison of reaction rates between fresh and aged sample

また、同図から触媒間の反応速度の差は小さく、その差は残存する Cu 活性点の量に依存し、Brønsted 酸点の影響は小さいと見なせる。そのため、NO は主に反応経路①と④により浄化されており、反応経路③の影響は小さく、NO が過剰雰囲気下で影響が大きくなると考えられる。

以上、供給 NH<sub>3</sub> による低温域における Fast-SCR 条件において支配的に働くと考えられる反応は、図 3.36、表 3.6 のように整理することができる。

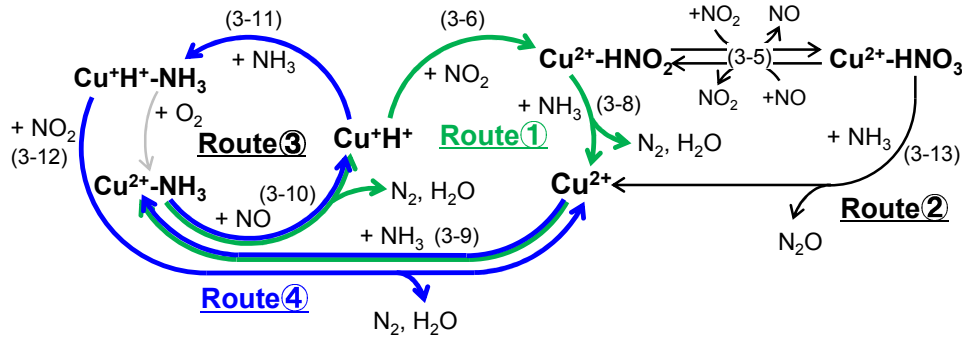


Fig. 3.36 Estimated reaction mechanism which should be considered during NO<sub>x</sub> reduction by supplied NH<sub>3</sub> under Fast-SCR gas composition at low temperature

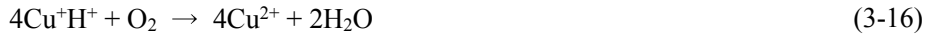
Table 3.6 Reactions to be considered for NO<sub>x</sub> reduction during Fast-SCR at low temperature

Reaction	Reaction formula
Reaction via Cu <sup>+</sup> H <sup>+</sup> -NH <sub>3</sub>	$\text{Cu}^+\text{H}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}^+\text{H}^+-\text{NH}_3$
	$\text{Cu}^+\text{H}^+-\text{NH}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Reaction via Cu <sup>2+</sup> -HNO <sub>2</sub>	$\text{Cu}^+\text{H}^+ + \text{NO}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+}-\text{HNO}_2$
	$\text{Cu}^{2+}-\text{HNO}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Reaction via Cu <sup>2+</sup> -HNO <sub>3</sub>	$\text{Cu}^{2+}-\text{HNO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+}-\text{HNO}_3 + \text{NO}$
	$\text{Cu}^{2+}-\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$
NO reduction on Cu sites	$\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}-\text{NH}_3$
	$\text{Cu}^{2+}-\text{NH}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^+\text{H}^+$

Fast-SCR 条件では NO<sub>2</sub> が存在するため、Cu<sup>+</sup>H<sup>+</sup>-NH<sub>3</sub> による反応経路に加えて、Cu<sup>+</sup>H<sup>+</sup> に NO<sub>2</sub> が吸着することで生じる Cu<sup>2+</sup>-HNO<sub>2</sub> を経由する NO<sub>x</sub> 浄化反応経路が現れる。また、Cu<sup>+</sup>H<sup>+</sup>-NH<sub>3</sub> による反応経路では、NO<sub>2</sub> が直接反応して N<sub>2</sub> へと還元される。これらの反応では、反応後に Cu<sup>2+</sup> を生成するため NH<sub>3</sub> を吸着することにより NO を還元することが可能となるため、NO と NO<sub>2</sub> が 1:1 の割合で反応する。一方で、NO<sub>2</sub> の吸着を経由する場合には Cu<sup>2+</sup>-HNO<sub>3</sub> による N<sub>2</sub>O 生成反応も起こり、これにより NO<sub>2</sub> の見かけの反応速度が NO よりも大きくなるものと考えられる。

(3) 中温域 (300 °C以上 400 °C未満)での NO<sub>x</sub> 浄化反応

次に, Fast-SCR条件における中温域でのNO<sub>x</sub>浄化反応について解析を行った. 試験は, Cu-Chabazite 触媒(サンプル D)を用いて図 3.17 と同様の手順で実施し, Fast-SCR 条件(表 3.3 参照)のガス構成で NO<sub>x</sub> 浄化反応試験を行い 300 °Cでの触媒状態を解析した. 図 3.37(a)(b)に試験結果を示す. TPD 試験中に観測される脱離 NH<sub>3</sub> は 1 つのピークのみであり, NH<sub>3</sub>-TPD 試験結果との比較から 300 °Cでは Cu 活性点への吸着 NH<sub>3</sub>の被覆率が 0 %付近で反応していることが分かる. そのため, Fast-SCR 条件においても中温域においては Cu 活性点に NH<sub>3</sub>が吸着する前に, 反応(3-16)により Cu 活性点が酸化され Cu は二価状態で存在する割合が多いと考えられる.



また SCR 試験中に触媒出口で N<sub>2</sub>O が観察され, NO<sub>2</sub>吸着経路の反応も起きていると考えられる.

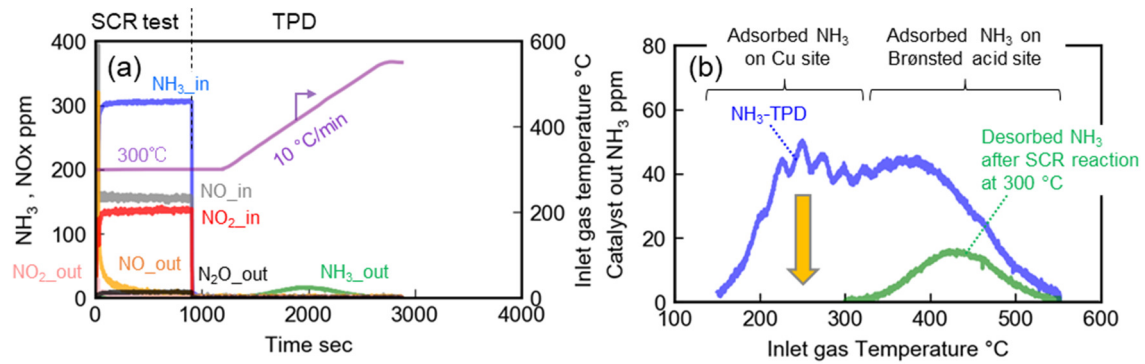


Fig. 3.37 (a) Inlet and outlet gas concentrations during the Fast-SCR test. (b) Comparison of NH<sub>3</sub> desorption after steady state Fast-SCR at 300 °C and the catalyst's NH<sub>3</sub>-TPD profile

以上を整理すると, 中温域では図 3.38 の経路で反応が進む可能性が考えられる.

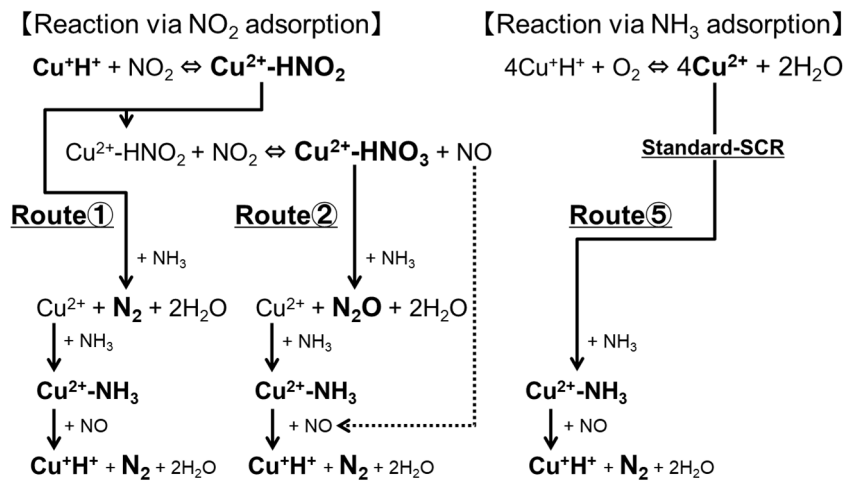


Fig. 3.38 Possible reaction routes on Cu reaction sites during Fast-SCR at 300 °C or higher

そこで、各 NO<sub>x</sub> 成分の浄化及び N<sub>2</sub>O の生成速度について定量解析を行った。また、Brønsted 酸点の影響についても検討するため、低温域での解析と同様に Brønsted 酸点が殆ど存在しない Cu-Chabazite の劣化触媒(サンプル F)も用いて解析している。図 3.39 に 300 °C の Fast-SCR 反応条件における NO, NO<sub>2</sub> の浄化及び N<sub>2</sub>O の生成速度を Fresh 触媒と劣化触媒で比較したものを示す。NO の消費速度が見かけの NO<sub>2</sub> 消費速度を上回っており、一部 Standard-SCR 条件と同じ反応経路⑤で NO が浄化されていると考えられるが、N<sub>2</sub>O 生成成分の NO<sub>2</sub> 消費速度を差し引いても大部分の NO<sub>x</sub> は NO と NO<sub>2</sub> が 1:1 で反応する経路①で反応していると考えられる。また、劣化触媒と Fresh 触媒で NO の反応速度に差はみられるものの N<sub>2</sub>O の生成成分を差し引いた際の NO<sub>2</sub> の反応速度にほぼ差はみられないことから、反応速度の差は Cu 活性点量の低下分に起因する NO の反応速度低下によるものと考察するのが妥当であろう。つまり、Brønsted 酸点の影響は小さいものと結論付けられる。詳細については、次項の NO<sub>2</sub>-SCR 反応解析にて議論するが、300 °C 付近の中温域では Brønsted 酸点上での NO<sub>x</sub> 浄化はほぼ起こらないことを確認している。

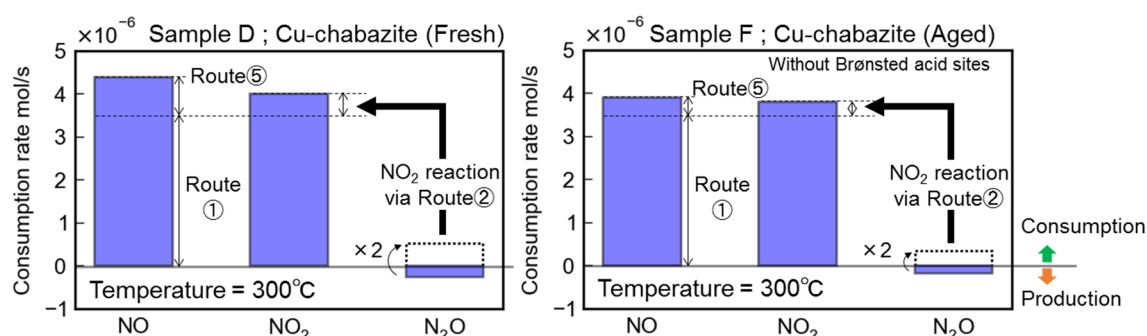


Fig. 3.39 Analysis on reaction rates of NO, NO<sub>2</sub> consumption and N<sub>2</sub>O production during Fast-SCR at 300 °C and comparison of reaction rates between fresh and aged sample

以上、供給 NH<sub>3</sub> による中温域における Fast-SCR 条件において支配的に働くと考えられる反応は、図 3.40、表 3.7 のように整理することができる。

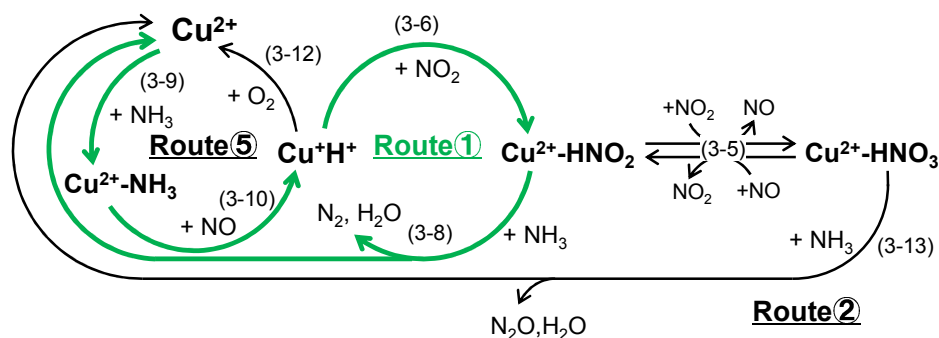


Fig. 3.40 Estimated reaction mechanism which should be considered during NO<sub>x</sub> reduction by supplied NH<sub>3</sub> under Fast-SCR gas composition at middle temperature



Table 3.7 Assumed reactions involved in NO<sub>x</sub> reduction during Fast-SCR at middle temperature

Reaction	Reaction formula
Reaction via Cu <sup>2+</sup> -HNO <sub>2</sub>	$\text{Cu}^+\text{H}^+ + \text{NO}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+}\text{-HNO}_2$
	$\text{Cu}^{2+}\text{-HNO}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Reaction via Cu <sup>2+</sup> -HNO <sub>3</sub>	$\text{Cu}^{2+}\text{-HNO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+}\text{-HNO}_3 + \text{NO}$
	$\text{Cu}^{2+}\text{-HNO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$
Oxidation of Cu sites	$4\text{Cu}^+\text{H}^+ + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
NO reduction on Cu sites	$\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$
	$\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^+\text{H}^+$

中温域における Fast-SCR 条件においても, Cu<sup>+</sup>H<sup>+</sup>に NO<sub>2</sub> が吸着することで生じる Cu<sup>2+</sup>-HNO<sub>2</sub> を経由する NO と NO<sub>2</sub> が 1:1 で反応する反応経路が支配的に働くと考えられる. また, NO<sub>2</sub> の吸着を経由する場合には低温域と同様に Cu<sup>2+</sup>-HNO<sub>3</sub> による反応も起こり N<sub>2</sub>O が生成すると考えられる. 一方で, Cu 活性点への NH<sub>3</sub> 吸着は Standard-SCR 条件と同様に Cu 活性点の酸化後に起こる反応が支配的となり, N<sub>2</sub>O 生成で NO<sub>2</sub> が低減し NO が過剰となる場合には, Standard-SCR と同様の反応で NO が低減される.

(4) 高温域 (400 °C 以上) での NO<sub>x</sub> 浄化反応

最後に, Fast-SCR 条件における高温域での NO<sub>x</sub> 浄化反応について解析を行った. 試験は, Cu-Chabazite 触媒 (サンプル D) を用いて図 3.4 に示す手順にて実施した. Fast-SCR 条件 (表 3.3 参照) のガス構成で NO<sub>x</sub> 浄化反応試験を行い 400 °C ~ 600 °C での NO<sub>x</sub> 浄化反応性を調査した. 試験結果を図 3.41(a)(b) に示す. ここで, 図 3.41(b) の縦軸は, 式 (3-17) で算出した反応試験中に消費された NH<sub>3</sub> と NO<sub>x</sub> の比を示し, Fast-SCR 総括反応で反応が進む場合には 1.0 となる.

$$\text{NH}_3/\text{NO}_x \text{ ratio} = \frac{\text{Inlet NH}_3 - \text{Outlet NH}_3}{\text{Inlet NO}_x - \text{Outlet NO}_x} \quad (3-17)$$

400 °C においては, NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> の値は 1.0 付近であり高温域でも中温域と同じ反応経路で反応が進むと考えられるが, 500 °C 以上では値が大きく上昇していることが分かる. これは, 高温域での NO<sub>x</sub> 浄化低下要因となる O<sub>2</sub> による NH<sub>3</sub> 酸化影響であると考えられる.

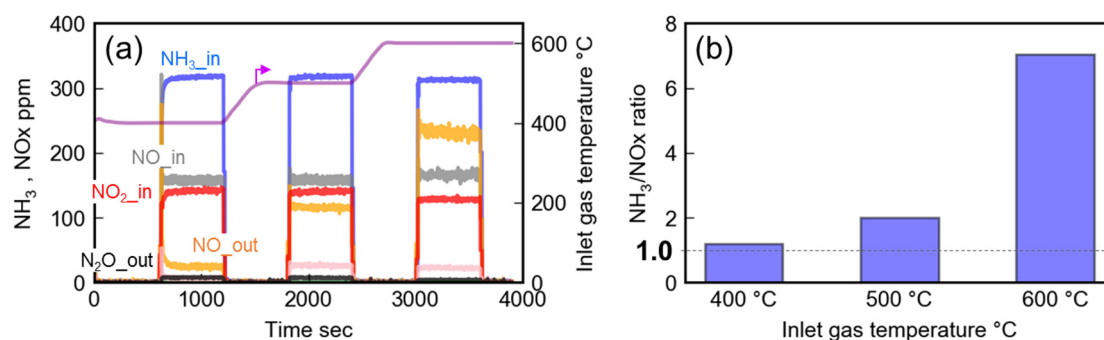


Fig. 3.41 The inlet and outlet gas composition during Fast-SCR test from 400 °C to 600 °C (a), and NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> ratio during reaction test at each temperature (b)

図 3.42 は NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> の値を Standard-SCR 条件と比較した結果を示す. Standard-SCR 条件においても, 高温域で NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> 値が大きく増加するが, Fast-SCR 条件の場合には値が更に大きくなっており, NO<sub>2</sub> が存在することで, より多くの NH<sub>3</sub> が消費されていることが分かる.

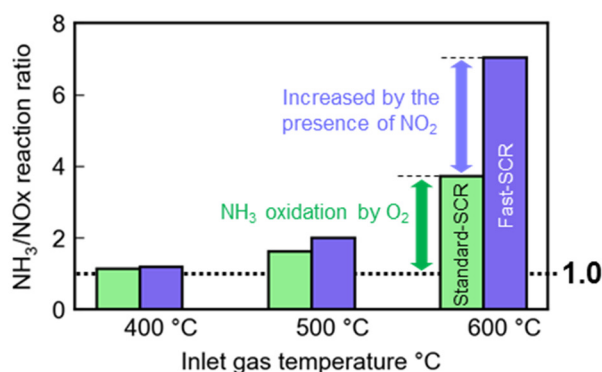


Fig. 3.42 Comparison of NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> reaction ratio between Standard-SCR and Fast-SCR

そこで、NO<sub>2</sub> による NH<sub>3</sub> 消費割合増加の影響について解析を行った。試験は、Cu-Chabazite 触媒(サンプル D)を用い 400 °C～600 °Cにおいて NO<sub>2</sub> と NH<sub>3</sub> を供給した際の反応中の NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> 値を評価した。ここで、O<sub>2</sub>によるNH<sub>3</sub>酸化が起きない条件下で解析を行うため、O<sub>2</sub>非共存のガス条件(表 3.3 参照)で反応試験を実施している。評価結果を図 3.43(a)(b)に示す。400 °C では 90 %程度の高い NO<sub>x</sub> 浄化率を示し NO<sub>2</sub> と NH<sub>3</sub> が NO<sub>2</sub>-SCR の総括反応の量論比 (NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub>=1.33)付近で反応していることが確認される一方、500 °C 以上の温度になると NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> の値が 1.33 より大きく上昇すると共に NO<sub>x</sub> 浄化率も低下していることが分かる。そのため、NO<sub>2</sub>-SCR 反応による NH<sub>3</sub> 消費割合の増加とは異なるメカニズムで NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> 値が上昇しており、その影響は NO<sub>2</sub>-SCR での NH<sub>3</sub> 消費影響より大きいと考えられる。ここで、触媒出口では入側で供給していないNOが観測されている。図 3.9 に示した NO<sub>2</sub>の分解反応の温度特性を考慮すると、この NO は NO<sub>2</sub>が分解したことで生じていると考えられ、その分解反応過程において触媒内で O<sub>2</sub> が生成されているものと考えられる。これらの現象を考慮すると、O<sub>2</sub> 非共存条件下において NO<sub>2</sub>の分解により生成した触媒内 O<sub>2</sub>が NH<sub>3</sub>を酸化することで NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> の値が上昇しているものと推測される。

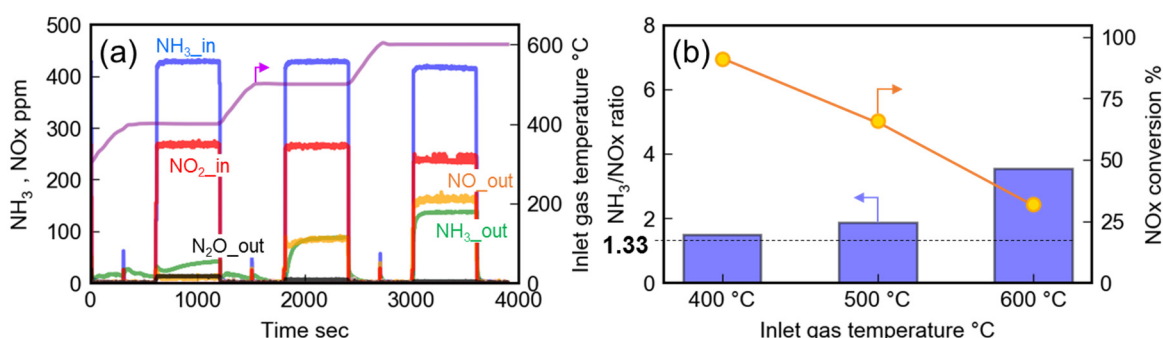
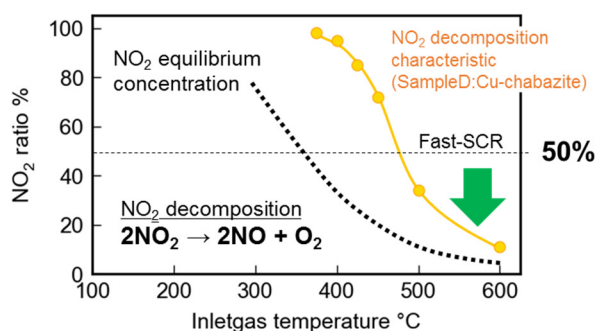
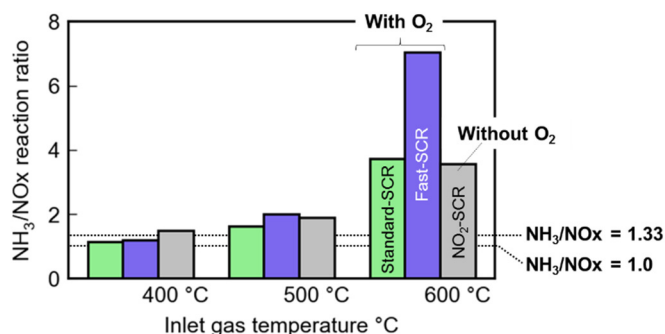


Fig. 3.43 The inlet and outlet gas composition during NO<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> reaction test from 400 °C to 600 °C (a), NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> reaction ratio and NO<sub>x</sub> conversion ratio at each temperature (b)

図 3.44 に計算で求めた温度に対する平衡 NO<sub>2</sub>濃度の理論値と、Cu-Chabazite 触媒(サンプル D)を用いて実施した NO<sub>2</sub>分解試験での触媒出側の NO<sub>2</sub>濃度の比較を示すが、400 °C以上の温度域では平衡 NO<sub>2</sub>濃度は 50 %未満であり、この温度域にて Fast-SCR 条件で触媒にガスが供給された場合には、触媒内で NO<sub>2</sub>の分解反応が進むと考えられる。一方で、Cu-Chabazite 触媒の NO<sub>2</sub>分解反応の温度特性を考慮すると、触媒通過時間中に NO<sub>2</sub>の分解が進むには 500 °C以上の温度が必要になると考えられ、NO<sub>2</sub>に起因する触媒内での NH<sub>3</sub>酸化は、500 °C以上の温度域にて影響が大きくなると考えられる。実際に、Fast-SCR 反応時の NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> の値が Standard-SCR 反応時の値から大きく上昇するのも 500 °C以上温度域となっている(図 3.42)。

Fig. 3.44 NO<sub>2</sub> decomposition characteristic and NO<sub>2</sub> equilibrium concentration

以上の結果より, Fast-SCR 条件における高温域での NO<sub>x</sub> 浄化では, 気相 O<sub>2</sub> による NH<sub>3</sub> 酸化に加えて, 平衡濃度よりも高い NO<sub>2</sub> の分解に起因して触媒内部で生成する O<sub>2</sub> により NH<sub>3</sub> が酸化されることで還元剤の NH<sub>3</sub> 不足が進み, Standard-SCR 条件よりも NO<sub>x</sub> 浄化性能が低下しているものと考えられる. 一方で, NO<sub>2</sub> 分解により生成する触媒内 O<sub>2</sub> の量は, 分解する NO<sub>2</sub> 量の半分であり, 気相濃度で考えると高々数百 ppm 程度の濃度である. 図 3.45 は, 各 NO<sub>x</sub> 浄化反応条件における反応時の NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> の値を比較したものを示すが, O<sub>2</sub> の存在しない NO<sub>2</sub>-SCR 反応条件における NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> 値は, O<sub>2</sub>(10 %)を含む Standard-SCR 条件と同等となっており, 少ない O<sub>2</sub> 量で NH<sub>3</sub> を酸化していると考えられる. そのため, NO<sub>2</sub> 分解により生成すると考えられる触媒内 O<sub>2</sub> は, 気相 O<sub>2</sub> と異なる反応活性を持つと考えられ, 気相 O<sub>2</sub> による NH<sub>3</sub> 酸化反応とは区別して考える必要がある. ここで, NO<sub>2</sub> の分解反応は触媒内に Cu が存在することで促進されることが知られており, この NH<sub>3</sub> 酸化活性の高い O<sub>2</sub> は, NO<sub>2</sub> 分解反応時に Cu 活性点上で生成する表面 O 種の可能性等が考えられるが, その解明には触媒内部の活性点の状態を詳細に解析することが必要であり, 自動車用後処理システムでの使用条件を考慮しながら, さらなる解明が必要である.

Fig. 3.45 NO<sub>2</sub> decomposition characteristic and NO<sub>2</sub> equilibrium concentration

3.3.4 NO<sub>2</sub>-SCR 条件における NO<sub>x</sub> 浄化反応の解析

本項では、NO<sub>2</sub>-SCR 条件における NO<sub>x</sub> 浄化反応について解析を行う。図 3.46(a)(b)は、Cu-Chabazite 触媒(サンプル D) 及び H-Chabazite 触媒(サンプル E)を用い NO<sub>2</sub>-SCR 条件にて NO<sub>x</sub> 浄化反応性を評価した際の NO<sub>x</sub> 浄化率、及び反応時の NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> の値を示す。評価ガス構成は、表 3.2 に示した条件にて行っている。Cu-Chabazite 触媒では、前項でも示したように 500 °C 以上の高温域にて NO<sub>2</sub> 分解に起因すると考えられる NH<sub>3</sub> 酸化で NO<sub>x</sub> 浄化率の低下が見られるが、300 °C~400 °C の中温域では NO<sub>2</sub>-SCR 反応の量論比(NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub>=1.33)付近で NO<sub>2</sub> が浄化されていることが分かる。一方で、H-Chabazite 触媒の場合には、500 °C 以上の高温域で NO<sub>2</sub>-SCR 反応の量論比付近で NO<sub>2</sub> が反応することが観察された。これらの結果から、300 °C~400 °C の中温域においては、主に Cu 活性点上で NO<sub>2</sub>-SCR 反応が進む一方で、500 °C 以上の高温域においては、Brønsted 酸点上での NO<sub>2</sub>-SCR 反応の影響が大きくなるものと考えられる。

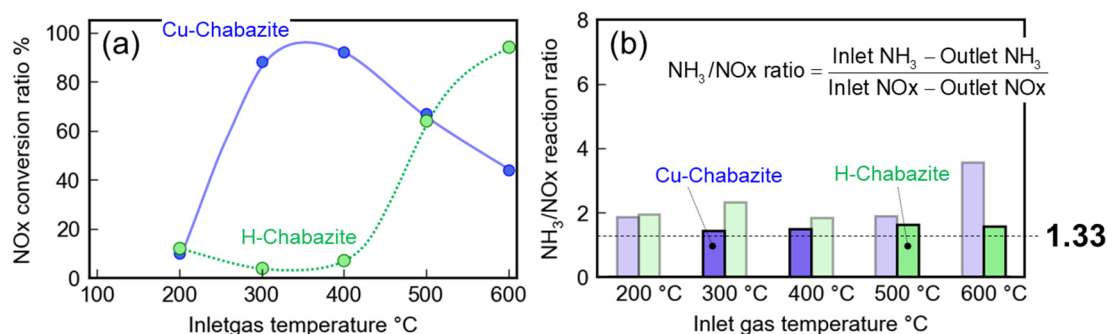


Fig. 3.46 NO<sub>x</sub> conversion ratios of Cu-Chabazite and H-Chabazite under NO<sub>2</sub>-SCR (a), and the comparison of NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> reaction ratio between Cu-Chabazite and H-Chabazite (b)

図 3.47 は、300 °C 及び 400 °C における NO<sub>2</sub>-SCR 条件下での NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O の消費及び生成速度を Cu-Chabazite 触媒と H-Chabazite 触媒で比較したものを示す。Cu-Chabazite 触媒では、NO の存在が無くても N<sub>2</sub>O の生成量以上に NO<sub>2</sub> の浄化反応が進んでいることが分かる。

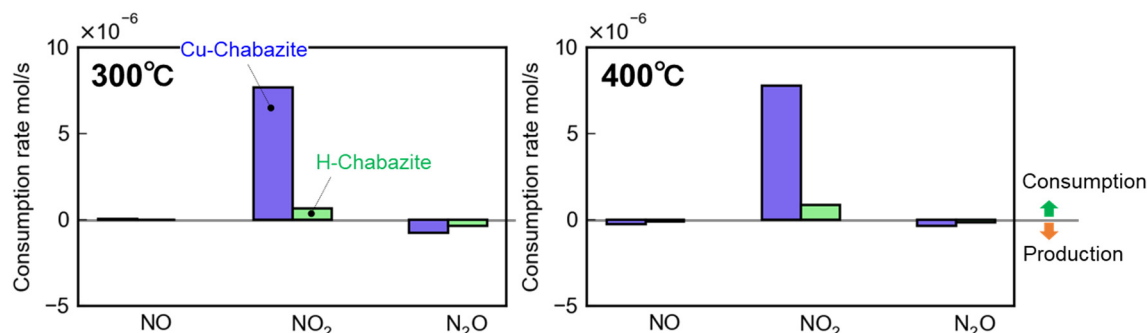


Fig. 3.47 Comparison of reaction rates of NO, NO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O during NO<sub>2</sub>-SCR at 300 °C and 400 °C between Cu-Chabazite catalyst and H-Chabazite catalyst

NO<sub>2</sub>-SCR 条件は NO<sub>2</sub> 過剰雰囲気であることから、反応(3-5)の平衡が Cu<sup>2+</sup>-HNO<sub>3</sub> を生成する側に進むと考えられ、Fast-SCR 条件と比較して Cu<sup>2+</sup>-HNO<sub>3</sub> の生成が促進されと考えられる。ここで、NO<sub>2</sub>-SCR の反応経路については Fe ゼオライト触媒を用いた検討により、HNO<sub>3</sub> 種と NH<sub>3</sub> が直接反応し N<sub>2</sub> へと還元される反応(3-18)<sup>(127)</sup>、或いは HNO<sub>3</sub> 種と NH<sub>3</sub> の反応から生成した N<sub>2</sub>O が再度 NH<sub>3</sub> と反応し N<sub>2</sub> へと還元される反応(3-19)が提案されており<sup>(128)</sup>、Smith らは Fe ゼオライト触媒を用いた検討で、NH<sub>3</sub> により N<sub>2</sub>O が 350 °C 以上で N<sub>2</sub> へ還元されることを報告している<sup>(128)</sup>



図 3.48 に、Cu-Chabazite 触媒を用い表 3.3 に示したガス構成にて N<sub>2</sub>O と NH<sub>3</sub> の反応温度特性を評価した結果を示す。触媒入り出での N<sub>2</sub>O の濃度に差が見られ NH<sub>3</sub> も消費されていることから、Cu-Chabazite 触媒内においても、NH<sub>3</sub> により N<sub>2</sub>O が還元されているものと考えられる。

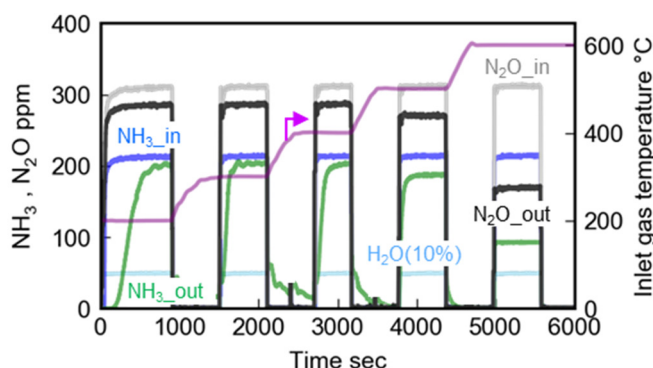
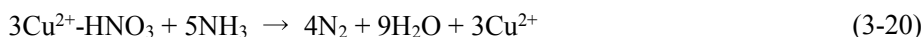


Fig. 3.48 N<sub>2</sub>O-NH<sub>3</sub> reactivity of Cu-Chabazite catalyst

但し、400 °C 以下の温度域では反応率が低いため中温域における NO<sub>2</sub>-SCR 反応中においては、N<sub>2</sub>O 生成を経由しない反応(3-18)による反応が支配的に起きている可能性が高いと考えられ、Cu 活性点にて反応(3-20)が進んでいるものと考えられる。



反応(3-20)で生成した Cu<sup>2+</sup>は反応(3-9), (3-10)で、反応(3-5)で生成した NO を還元していると考えられ、反応(3-5), (3-6), (3-9), (3-10), (3-20)を足し合わせると NO<sub>2</sub>-SCR の総括反応式を得る。一方で、H-Chabazite 触媒の場合には、中温域においては N<sub>2</sub>O の生成量に相当する程度の NO<sub>2</sub> 消費速度となっており、NO<sub>2</sub>-SCR 反応での N<sub>2</sub> への還元反応は起きていないと考えられる。以上をまとめると、中温域での NO<sub>2</sub>-SCR 反応は Cu 活性点上で支配的に起こり、その反応は図 3.49、及び表 3.8 のように整理することができる。

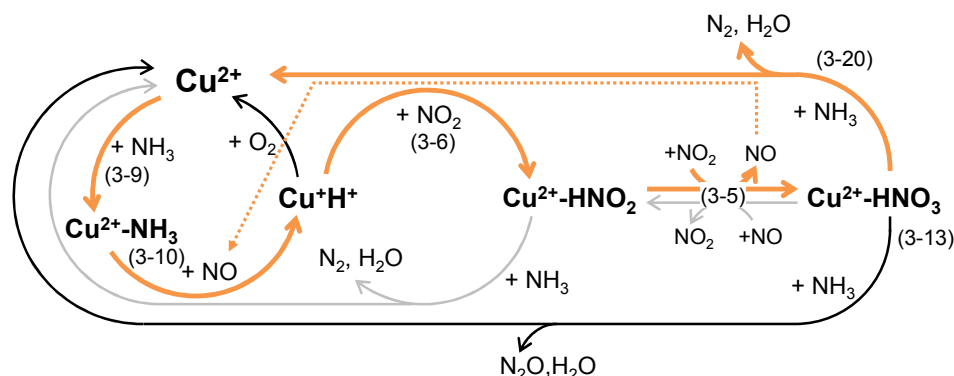


Fig. 3.49 Estimated reaction mechanism which should be considered during NO<sub>x</sub> reduction by supplied NH<sub>3</sub> under NO<sub>2</sub>-SCR gas composition on Cu reaction sites

Table 3.8 Assumed reactions involved in NO<sub>x</sub> reduction during NO<sub>2</sub>-SCR at middle temperature

Reaction	Reaction formula
Formation of Cu <sup>2+</sup> -HNO <sub>3</sub>	$\text{Cu}^+\text{H}^+ + \text{NO}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+}\text{-HNO}_2$
	$\text{Cu}^{2+}\text{-HNO}_2 + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}\text{-HNO}_3 + \text{NO}$
Reaction via Cu <sup>2+</sup> -HNO <sub>3</sub>	$\text{Cu}^{2+}\text{-HNO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$
	$3\text{Cu}^{2+}\text{-HNO}_3 + 5\text{NH}_3 \rightarrow 4\text{N}_2 + 9\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cu}^{2+}$
NO reduction on Cu sites	$\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$
	$\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^+\text{H}^+$

次に、500 °C以上の高温域におけるNO<sub>2</sub>-SCR反応について解析を行った。図 3.50 に示すように、Cu-Chabazite 触媒の場合には、500 °C以上の温度域にてNO<sub>2</sub>分解によりNOが生成する一方、H-Chabazite 触媒の場合にはNOは生成しておらず、NO<sub>2</sub>の分解反応は起きていないと考えられる。また、中温域とは異なりNO<sub>2</sub>はN<sub>2</sub>Oの生成量相当以上に消費されていることが分かる。

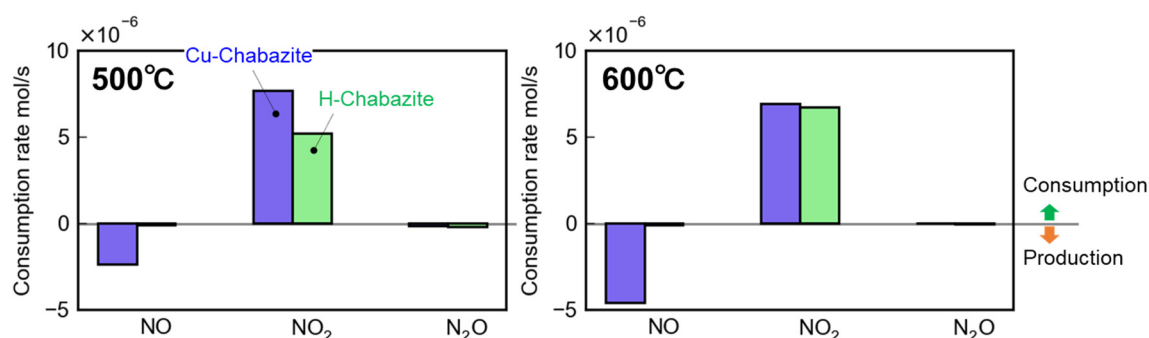
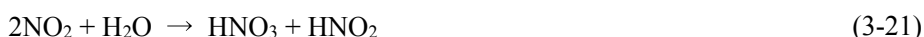


Fig. 3.50 Comparison of reaction rates of NO, NO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O during NO<sub>2</sub>-SCR at 500 °C and 600 °C between Cu-Chabazite catalyst and H-Chabazite catalyst

ここで、H-Chabazite 触媒は Cu を含まないため、反応(3-5), (3-6), (3-7)は起こらない。そのため、NO<sub>2</sub>が反応するためには別のメカニズムで HNO<sub>2</sub> 種や HNO<sub>3</sub> 種が生成する必要があると考えられる。ここで、Wang らは H<sub>2</sub>O が共存すれば、Cu 上の反応を介さずに反応(3-21)にて HNO<sub>2</sub> 及び HNO<sub>3</sub> が生成する可能性を報告している<sup>(129)</sup>。HNO<sub>2</sub> 及び HNO<sub>3</sub> は、それぞれ反応(3-22), (3-23)で Brønsted 酸点 ( $\sigma\text{-H}^+$ ) への吸着 NH<sub>3</sub> ( $\sigma\text{-NH}_4^+$ ) と反応し、それぞれ N<sub>2</sub> 及び N<sub>2</sub>O を生成すると考えられる。図 3.47 の 300 °C における H-Chabazite 触媒での N<sub>2</sub>O 生成速度は NO<sub>2</sub> 消費速度とほぼ一致しており、中温域では、これらの反応が起きているものと考えられる。



一方で、500 °C 以上の高温域では、N<sub>2</sub>O の生成が低減すると共に NO<sub>2</sub> の消費速度が大幅に向上していることから、HNO<sub>3</sub> 種と NH<sub>3</sub> の反応あるいは、N<sub>2</sub>O と NH<sub>3</sub> の反応により NO<sub>2</sub> の消費速度が向上し NO<sub>2</sub>-SCR 反応が起きているものと考えられる。図 3.51 に H-Chabazite 触媒を用い表 3.3 に示したガス構成にて N<sub>2</sub>O と NH<sub>3</sub> の反応性を 200 °C ～ 600 °C の温度にて評価した結果を示す。

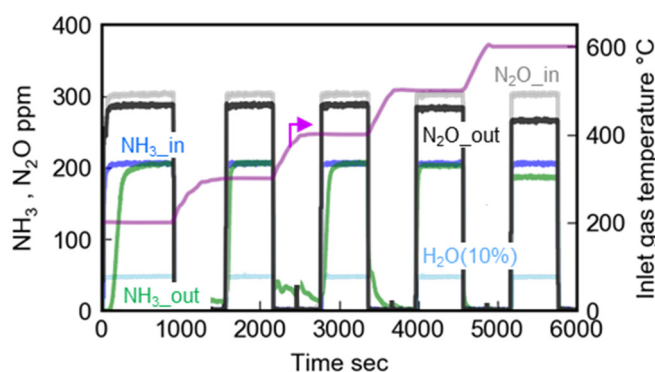
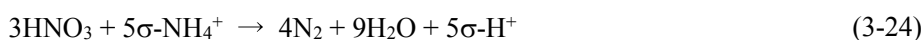


Fig. 3.51 N<sub>2</sub>O-NH<sub>3</sub> reactivity of H-Chabazite catalyst

600 °C にて僅かに N<sub>2</sub>O と NH<sub>3</sub> が反応しているが、その反応率は低く、H-Chabazite 触媒における NO<sub>2</sub>-SCR 反応の場合も N<sub>2</sub>O 生成を経由しない HNO<sub>3</sub> と NH<sub>3</sub> による反応(3-24)が支配的に進んでいるものと考えられる。



以上をまとめると、高温域での NO<sub>2</sub>-SCR 反応は Brønsted 酸点上での反応影響が大きくなり、その反応は図 3.52、及び表 3.9 のように整理することができる。



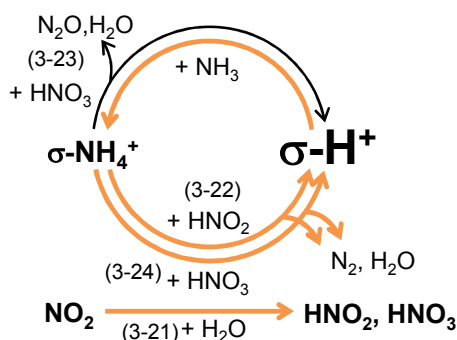


Fig. 3.52 Estimated reaction mechanism which should be considered during NO<sub>x</sub> reduction by supplied NH<sub>3</sub> under NO<sub>2</sub>-SCR gas composition on Brønsted acid sites

Table 3.9 Assumed reactions involved in NO<sub>x</sub> reduction during NO<sub>2</sub>-SCR at high temperature

Reaction	Reaction formula
Formation of HNO <sub>2</sub> , HNO <sub>3</sub>	$2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$
N <sub>2</sub> formation by HNO <sub>2</sub>	$\text{HNO}_2 + \sigma\text{-NH}_4^+ \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \sigma\text{-H}^+$
N <sub>2</sub> formation by HNO <sub>3</sub>	$3\text{HNO}_3 + 5\sigma\text{-NH}_4^+ \rightarrow 4\text{N}_2 + 9\text{H}_2\text{O} + 5\sigma\text{-H}^+$
N <sub>2</sub> O formation	$\text{HNO}_3 + \sigma\text{-NH}_4^+ \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} + \sigma\text{-H}^+$

以上, NO<sub>2</sub>-SCR 条件における反応経路について解析を行った. NO<sub>2</sub>-SCR 条件では, Cu の酸化を伴う NO<sub>2</sub> の Cu 活性点への吸着及び NO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O の反応にて形成される HNO<sub>2</sub> 及び HNO<sub>3</sub> を経由して NO<sub>2</sub> が浄化され, Cu 活性点及び Brønsted 酸点がそれぞれ中温域及び高温域で NO<sub>2</sub> を浄化する. 一方で, NO<sub>2</sub>-SCR 反応過程において考慮する必要がある HNO<sub>3</sub> と NH<sub>3</sub> の反応による N<sub>2</sub> 生成反応及び N<sub>2</sub>O の NH<sub>3</sub> による還元反応については, 触媒内での詳細反応ステップに未解明な部分が依然として残存しており, さらなる研究が必要である.

### 3.4 まとめ

本章では, Cu ゼオライト触媒における供給 NH<sub>3</sub> による NO<sub>x</sub> 浄化反応について, Standard-SCR 条件, Fast-SCR 条件, 及び NO<sub>2</sub>-SCR 条件において, 幅広い温度域にわたる検討を行い, 以下の結論を得た.

#### (1) Standard-SCR 反応

- a) 低温域における Standard-SCR 条件での NO<sub>x</sub> 浄化反応中は, Cu の酸化状態は主に一価状態であり, 主に一価の Cu への吸着 NH<sub>3</sub> (Cu<sup>+</sup>H<sup>+</sup>-NH<sub>3</sub>) を経由して NO<sub>x</sub> が浄化される. また, Cu の活性点は, 酸化される前に NH<sub>3</sub> が吸着しており, 活性点の酸化反応が低温での律速段階になっていると考えられる.
- b) 中高温域での Standard-SCR 反応条件での NO<sub>x</sub> 浄化反応においては, Cu は主に二価状態であり, 二価の Cu への吸着 NH<sub>3</sub> (Cu<sup>2+</sup>-NH<sub>3</sub>) を経由して NO<sub>x</sub> が浄化される. また, Cu 活性点は, NH<sub>3</sub> が吸着する前に酸化しており, NH<sub>3</sub> 吸着反応が高温での律速段階になっていると考えられる.
- c) 200 °C ~ 300 °C の温度域は NO<sub>x</sub> 浄化反応中における Cu 活性点への吸着 NH<sub>3</sub> の被覆率及び価数状態が大きく変化する遷移温度域であり, Cu-Chabazite 触媒に特有な NO<sub>x</sub> 浄化特性が変化する温度域に一致する.

Standard-SCR 条件における Cu 活性点上での NO<sub>x</sub> 還元の詳細反応を表現する反応式を温度域毎にまとめたものを表 3.10 に示す.

Table 3.10 Reaction formulas involved in NO<sub>x</sub> reduction during Standard-SCR

Temperature area	Reaction step	Reaction formula
Low temperature ≤ 200 °C	Step1: NH <sub>3</sub> adsorption	$\text{NH}_3 + \text{Cu}^+\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^+\text{H}^+-\text{NH}_3$
	Step2: Cu site oxidation	$4\text{Cu}^+\text{H}^+-\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{Cu}^{2+}-\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
	Step3: NO reduction	$\text{Cu}^{2+}-\text{NH}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^+\text{H}^+$
Middle to high temperature ≥ 300 °C	Step1: Cu site oxidation	$4\text{Cu}^+\text{H}^+ + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
	Step2: NH <sub>3</sub> adsorption	$\text{NH}_3 + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}-\text{NH}_3$
	Step3: NO reduction	$\text{Cu}^{2+}-\text{NH}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^+\text{H}^+$

(2) Fast-SCR 反応

- a) 低温域における Fast-SCR 反応条件では, NO<sub>2</sub> 吸着に由来する Cu<sup>2+</sup>-HNO<sub>2</sub> が起点となる反応経路, 及び Cu<sup>+</sup>H<sup>+</sup>-NH<sub>3</sub> が NO<sub>2</sub> と直接反応する経路によって NO と NO<sub>2</sub> が 1:1 で浄化される. また, NO<sub>2</sub> 吸着に起因する Cu<sup>2+</sup>-HNO<sub>3</sub> により N<sub>2</sub>O が生成されるため必ずしも NO と NO<sub>2</sub> が 1 対 1 で反応するわけではない.
- b) 中高温域での Fast-SCR 反応条件では, NO<sub>2</sub> 吸着に由来する Cu<sup>2+</sup>-HNO<sub>2</sub> が起点となる反応経路により, NO と NO<sub>2</sub> が 1:1 で浄化される. また, 高温域での Fast-SCR 条件では気相 O<sub>2</sub> による NH<sub>3</sub> 酸化に加えて, NO<sub>2</sub> の分解に伴い触媒内で生成すると考えられる活性の高い O<sub>2</sub> による NH<sub>3</sub> 酸化が起り易くなり, 還元剤不足での NO<sub>x</sub> 浄化反応性低下影響が大きくなる.

Fast-SCR 条件における Cu 活性点上での NO<sub>x</sub> 還元の詳細反応を表現する反応式を温度域毎にまとめたものを表 3.11 に示す.

Table 3.11 Reaction formulas involved in NO<sub>x</sub> reduction during Fast-SCR

Temperature area	Reaction	Reaction formula
Low temperature ≤ 200 °C	Reaction via Cu <sup>+</sup> H <sup>+</sup> -NH <sub>3</sub>	Cu <sup>+</sup> H <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> ⇌ Cu <sup>+</sup> H <sup>+</sup> -NH <sub>3</sub>
		Cu <sup>+</sup> H <sup>+</sup> -NH <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub> → Cu <sup>2+</sup> + N <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O
	Reaction via Cu <sup>2+</sup> -HNO <sub>2</sub>	Cu <sup>+</sup> H <sup>+</sup> + NO <sub>2</sub> → Cu <sup>2+</sup> -HNO <sub>2</sub>
		Cu <sup>2+</sup> -HNO <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub> → Cu <sup>2+</sup> + N <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O
	Reaction via Cu <sup>2+</sup> -HNO <sub>3</sub>	Cu <sup>2+</sup> -HNO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> → Cu <sup>2+</sup> -HNO <sub>3</sub> + NO
		Cu <sup>2+</sup> -HNO <sub>3</sub> + NH <sub>3</sub> → Cu <sup>2+</sup> + N <sub>2</sub> O + 2H <sub>2</sub> O
	NO reduction on Cu sites	Cu <sup>2+</sup> + NH <sub>3</sub> ⇌ Cu <sup>2+</sup> -NH <sub>3</sub>
		Cu <sup>2+</sup> -NH <sub>3</sub> + NO → N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + Cu <sup>+</sup> H <sup>+</sup>
Middle to high temperature ≥ 300 °C	Reaction via Cu <sup>2+</sup> -HNO <sub>2</sub>	Cu <sup>+</sup> H <sup>+</sup> + NO <sub>2</sub> → Cu <sup>2+</sup> -HNO <sub>2</sub>
		Cu <sup>2+</sup> -HNO <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub> → Cu <sup>2+</sup> + N <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O
	Reaction via Cu <sup>2+</sup> -HNO <sub>3</sub>	Cu <sup>2+</sup> -HNO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> → Cu <sup>2+</sup> -HNO <sub>3</sub> + NO
		Cu <sup>2+</sup> -HNO <sub>3</sub> + NH <sub>3</sub> → Cu <sup>2+</sup> + N <sub>2</sub> O + 2H <sub>2</sub> O
	Cu site oxidation	4Cu <sup>+</sup> H <sup>+</sup> + O <sub>2</sub> → 4Cu <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O
	NO reduction on Cu sites	Cu <sup>2+</sup> + NH <sub>3</sub> ⇌ Cu <sup>2+</sup> -NH <sub>3</sub>
		Cu <sup>2+</sup> -NH <sub>3</sub> + NO → N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + Cu <sup>+</sup> H <sup>+</sup>

(3) NO<sub>2</sub>-SCR 反応

NO<sub>2</sub>-SCR 反応は, NO<sub>2</sub> 過剰雰囲気において Cu 活性点上にて中温域から起こり, 高温域では Brønsted 酸点上での反応影響も大きくなる.

NO<sub>2</sub>-SCR 条件における NO<sub>x</sub> 還元の詳細反応を表現する反応式を温度域毎にまとめたものを表 3.12 に示す.

Table 3.12 Reaction formulas involved in NO<sub>x</sub> reduction during NO<sub>2</sub>-SCR

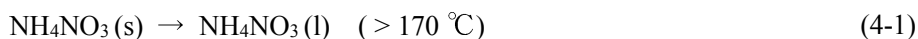
Reaction		Reaction formula
Reactions on Cu sites	Formation of Cu <sup>2+</sup> -HNO <sub>3</sub>	$\text{Cu}^+\text{H}^+ + \text{NO}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+}\text{-HNO}_2$
		$\text{Cu}^{2+}\text{-HNO}_2 + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}\text{-HNO}_3 + \text{NO}$
	Reaction via Cu <sup>2+</sup> -HNO <sub>3</sub>	$\text{Cu}^{2+}\text{-HNO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$
		$3\text{Cu}^{2+}\text{-HNO}_3 + 5\text{NH}_3 \rightarrow 4\text{N}_2 + 9\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cu}^{2+}$
	NO reduction on Cu sites	$\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$
		$\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^+\text{H}^+$
Reactions on Brønsted acid sites ( $\geq 500^\circ\text{C}$ )	Formation of HNO <sub>2</sub> , HNO <sub>3</sub>	$2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$
	N <sub>2</sub> formation by HNO <sub>2</sub>	$\text{HNO}_2 + \sigma\text{-NH}_4^+ \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \sigma\text{-H}^+$
	N <sub>2</sub> formation by HNO <sub>3</sub>	$3\text{HNO}_3 + 5\sigma\text{-NH}_4^+ \rightarrow 4\text{N}_2 + 9\text{H}_2\text{O} + 5\sigma\text{-H}^+$
	N <sub>2</sub> O formation	$\text{HNO}_3 + \sigma\text{-NH}_4^+ \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} + \sigma\text{-H}^+$

## 第4章 低温域での副反応 ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 生成) のメカニズム解析

### 4.1 まえがき

前章までの検討により, 自動車用 Cu ゼオライト SCR 触媒を用いて, RDE を想定した幅広い温度条件にて, Standard-SCR, Fast-SCR 及び  $\text{NO}_2$ -SCR の各条件において,  $\text{NO}_x$  浄化現象の解析を行い, Cu 活性点上での  $\text{NO}$  の還元反応経路は温度域毎に変化すると共に  $\text{NO}_2$  の還元際には, 活性点への吸着  $\text{NH}_3$  による反応に加えて  $\text{NO}_2$  に由来する吸着種を経由する反応を考慮する必要があることを実験的に示した. また, Brønsted 酸点上においても高温域にて  $\text{NO}_2$  の還元反応が起こることを示した. さらに, 各  $\text{NO}_x$  浄化条件及び温度条件において考慮すべき  $\text{NO}_x$  還元の反応スキームを明確化した. 一方で, 幅広い温度条件において使用される自動車用 SCR 触媒では,  $\text{NO}_x$  還元反応に加えて, 低温域及び高温域において  $\text{NO}_x$  還元反応と同時に起こる副反応の影響を考慮する必要がある. 本章では, このうち冷間始動後に相当する低温域での副反応について検討を行う.

低温域では, 触媒内に反応成分が吸着や析出をすることで反応サイトが被毒され反応性が低下することが知られている<sup>(130)(131)</sup>. 一方, RDE 条件において高い  $\text{NO}_x$  浄化性能を得るためには, このような温度域でも  $\text{NO}_x$  を浄化することが求められる. 低温域における  $\text{NH}_3$ - $\text{NO}_x$  反応の代表的な副反応としては, 硝酸アンモニウム( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )の生成が挙げられる.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  は, 融点が  $170^\circ\text{C}$ , 沸点が  $210^\circ\text{C}$  であり, 低温域では主に固体として存在 ( $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ ) し, その析出により  $\text{NO}_x$  浄化反応性が低下する影響が指摘されている<sup>(132)(133)</sup>. また, 温度が上昇すると液相に変わった後,  $200^\circ\text{C}$  以上で顕著に熱分解<sup>(134)</sup>し, 下記の反応(4-1), (4-2)で地球温暖化物質となる亜酸化窒素 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) を生成するため, その生成抑制は重要である.



Cu ゼオライト SCR 触媒においても, これまでに Cu 活性点が関与する  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  の生成について解析を行った研究が行われている<sup>(129)</sup>. しかしながら, 反応に伴う Cu 活性点の酸化状態の違いや Brønsted 酸点の影響に着目して研究を行っている例は少ない. そこで本章では, Cu 活性点の酸化状態が  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  生成に与える影響及び Brønsted 酸点の  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  生成への関与を含め

て反応解析を行い, その影響について明確化を行う. 反応条件としては, Urea-SCR システムにおける低温域での  $\text{NO}_x$  浄化方法に対応する吸着  $\text{NH}_3$  と  $\text{NO}_x$  成分の反応による  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  生成影響に加え, 将来的な後処理システムの改良による Urea の加水分解温度未満からの  $\text{NH}_3$  供給の可能性も考慮し,  $\text{NO}_x$  成分と  $\text{NH}_3$  を同時に供給した際の影響についても検討を行い,  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  の生成反応メカニズム, 及び低温域での  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  生成抑制に関する知見を得る.

## 4.2 実験手法

### 4.2.1 供試触媒諸元

本研究で用いた供試触媒の諸元及び触媒材料諸元を表 4.1 に, 触媒テストピースを図 4.1 に示す. 触媒には, Cu-ZSM-5 及び Cu-Chabazite を用いゼオライト種の影響を検討すると共に, Cu の影響を解析するために, それぞれゼオライト成分のみの H-ZSM-5 及び H-Chabazite を用いた触媒も評価した. 前章までと同様に, 初期性能安定化のため  $550\text{ }^\circ\text{C}$  の大気雰囲気下での 3 時間熱処理を行い, 触媒特性の異なる触媒での評価を実施するため,  $800\text{ }^\circ\text{C}$  にて 10 % の水蒸気を含む水熱条件で 20 時間処理した Cu-Chabazite 触媒も評価した.

Table 4.1. Specifications of Catalyst samples

Sample	A	B	C	D	E	F
Catalyst material	Cu-ZSM-5	Cu-ZSM-5	H-ZSM-5	Cu-Chabazite	H-Chabazite	Cu-Chabazite
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	38.0	38.0	38.0	24.7	24.7	24.7
Cu wt. %	2.88	2.88	0	3.25	0	3.25
Substrate type	Filter	Flow-Through	Flow-Through	Flow-Through	Flow-Through	Flow-Through
Substrate material	SiC	Cordierite	Cordierite	Cordierite	Cordierite	Cordierite
Cell density cpsi	350	400	400	400	400	400
Channel ratio	0.8	–	–	–	–	–
Coat g/L	100	80	80	80	80	80
Size mm $\Phi \times L$	$25 \times 127$	$25 \times 50$	$25 \times 50$	$25 \times 50$	$25 \times 50$	$25 \times 50$
Aging condition	$550\text{ }^\circ\text{C} \times 3\text{h}$ (Air)	$550\text{ }^\circ\text{C} \times 3\text{h}$ (Air)	$550\text{ }^\circ\text{C} \times 3\text{h}$ (Air)	$550\text{ }^\circ\text{C} \times 3\text{h}$ (Air)	$550\text{ }^\circ\text{C} \times 3\text{h}$ (Air)	$800\text{ }^\circ\text{C} \times 20\text{h}$ (Hydrothermal)

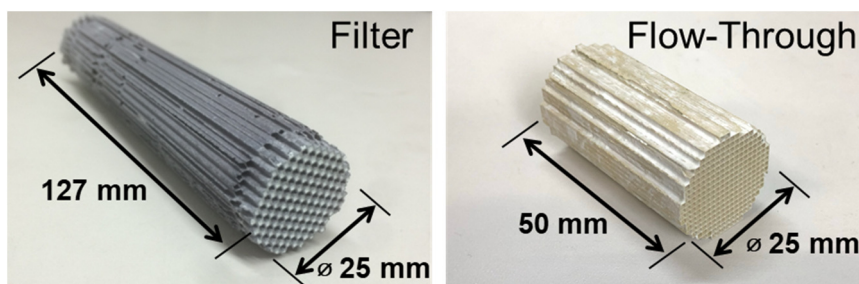


Fig. 4.1 Photographs of catalyst test piece

#### 4.2.2 触媒反応性解析試験方法及び実験条件

本章にて解析を行う  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  の生成反応は 200 °C 未満の低温域で起こる。そこで、 $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  を生成させるために、150 °C にて反応試験を実施する。また、 $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  は  $\text{NO}_2$  と  $\text{NH}_3$  が共存する条件において生成し易いことが知られていることから、 $\text{NO}_x$  成分として  $\text{NO}_2$  を供給する試験を基本に解析を実施する。一方で、200 °C 未満の低温域では平衡状態において  $\text{NO}_2$  濃度が高くなるため、 $\text{NO}$  と  $\text{O}_2$  が共存する際に Cu ゼオライト触媒内で  $\text{NO}_2$  生成が起こる可能性があり、この影響についても検討を行うため、 $\text{NO}$  を  $\text{O}_2$  と共に供給する反応試験も実施している。最初に、Urea-SCR システムでの使用条件を想定し、第 2 章と同様に吸着  $\text{NH}_3$  による影響について検討を行う。次に、将来的な 200 °C 未満の温度域からの  $\text{NH}_3$  供給の可能性を考慮した、気相の  $\text{NH}_3$  による  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  生成影響について検討を実施している。それぞれの反応条件における反応試験の後には、一定割合で温度を上昇させる TPD 試験を行い、温度上昇時に触媒出口側で観測される  $\text{N}_2\text{O}$  を (4-1)、(4-2) 式で分解した  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  に由来するとし、その積算量から反応試験中に生成した  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  量の定量化を行っている。以下の試験では、前章までと同様にモデルガス試験装置(第 2 章参照)を用いて解析を実施している。各試験方法の詳細について、以下に述べる。

##### (1) 吸着 $\text{NH}_3$ による $\text{NH}_4\text{NO}_3$ の生成影響の試験方法

図 4.2 に吸着  $\text{NH}_3$  による  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  の生成反応の解析方法を示す。試験は、前処理後に  $\text{H}_2\text{O}$  共存下にて、150 °C で  $\text{NH}_3$  を吸着させた後、 $\text{NO}_x$  成分を供給する反応試験を実施する。反応試験は、触媒出口の各ガス濃度が安定するまで実施し、その後  $\text{N}_2$  雰囲気にて 550 °C まで一定割合 (10 °C/min) で昇温させる TPD 試験を実施する。その際に、 $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  の生成量を見積もるため、触媒出口側での  $\text{N}_2\text{O}$  濃度を計測する。TPD 試験において計測される触媒出口側での  $\text{N}_2\text{O}$  濃度は、昇温速度の影響を受け、温度上昇速度の設定値が大きくなると、反応 (4-1)、(4-2) で示す分解反応が急激に進み  $\text{N}_2\text{O}$  濃度が分析計の測定レンジを外れる可能性や、反応器の反応ガス流入側と流出側での温度差が大きくなり、実際の  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  の分解温度と計測温度の差が拡大する問題があるが、今回定量化を行う物理量は、 $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  の分解速度や分解温度ではなく生成量であるため、 $\text{N}_2\text{O}$  の濃度計測精度及び試験時の流量精度を確保することにより、積算値を計算することで求める生成量の定量精度を確保している。また、今回用いた昇温速度は Cu ゼオライト SCR 触媒の反応解析において一般的に使用されている昇温速度の範囲内であり、全ての反応試験後の TPD 試験において、計測された  $\text{N}_2\text{O}$  濃度が分析計の測定レンジ内に収まることを確認している。 $\text{NH}_3$  吸着後の反応試験中のガス組成について、表 4.2 に示す。 $\text{O}_2$  無しの条件で

NO を供給するガス組成については, Cu 活性点の酸化状態の違いを解析するための試験条件であり, 第 2 章での解析結果に基づいて,  $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$  を消費するために設定している. 試験条件の詳細については, 次項の実験結果と考察にて述べる.

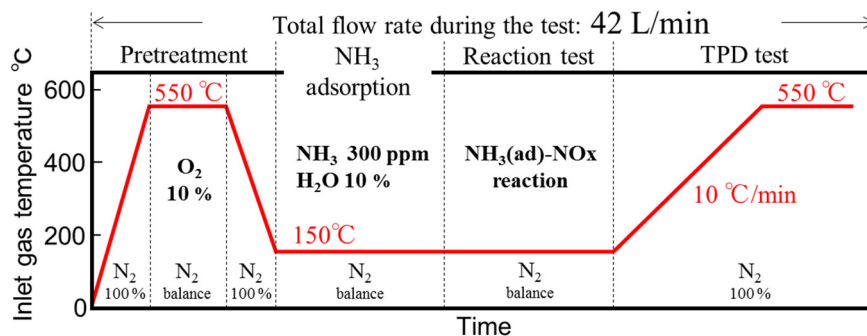


Fig. 4.2 Experimental test pattern for  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  formation by adsorbed  $\text{NH}_3$

Table 4.2 Gas compositions of  $\text{NO}_x$  tests for  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  formation by adsorbed  $\text{NH}_3$

	$\text{NO}$ ppm	$\text{NO}_2$ ppm	$\text{O}_2$ %	$\text{H}_2\text{O}$ %
$\text{NO}_2$ reaction	–	300	–	10
$\text{NO}$ reaction (with $\text{O}_2$ )	300	–	10	10
$\text{NO}$ reaction (without $\text{O}_2$ )	300	–	–	10

## (2) 供給 $\text{NH}_3$ による $\text{NH}_4\text{NO}_3$ の生成影響の試験方法

$\text{NH}_4\text{NO}_3$  は肥料用として工業的にも製造され,  $\text{NH}_3$  と硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) の直接反応による中和法で生成される方法が主流となっている. そのため, 触媒内部に表面硝酸種 ( $\gamma\text{-HNO}_3$ ) が存在すると, 下記の反応 (4-3) のように, 気相の  $\text{NH}_3$  ( $\text{NH}_3(\text{g})$ ) と反応することで  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  が生成する可能性が考えられる.



Cu ゼオライト触媒内における表面硝酸種 ( $\gamma\text{-HNO}_3$ ) は, 第 3 章の Fast-SCR 反応条件における  $\text{NO}_x$  浄化反応解析にて示したように, 低温域においては  $\text{NO}_2$  吸着に由来して生成する. そこで, 反応試験においては, 触媒内での表面硝酸種 ( $\gamma\text{-HNO}_3$ ) の生成を狙い,  $\text{NH}_3$  の供給前に Cu ゼオライト触媒に  $\text{NO}_2$  を流通させる. 図 4.3 に試験方法を示す. 前処理後, 最初のステップで  $\text{NO}_2$



を流通させ、その後、 $\text{NH}_3$  を供給し反応試験を実施する。反応試験後は、前記と同様に、TPD 試験を行い、その際の  $\text{N}_2\text{O}$  の生成量を評価することで  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  の生成量を見積もった。

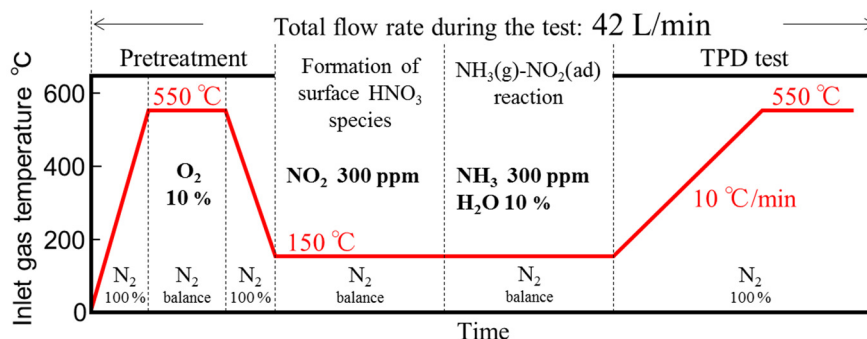


Fig. 4.3 Experimental test pattern for  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  formation by surface  $\text{HNO}_3$  species

また、将来的に 200  $^{\circ}\text{C}$  未満の温度域において還元剤の  $\text{NH}_3$  を供給する制御を行う際には、 $\text{NO}_x$  と同時に  $\text{NH}_3$  を供給する使い方が想定される。そこで、 $\text{NH}_3$  と  $\text{NO}_2$  を同時に供給する際の、 $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  の生成についても解析を行う。図 4.4 に試験方法を示す。前処理後に、 $\text{NH}_3$  と  $\text{NO}_2$  を同時に供給する反応試験を実施し、その後は、前記と同様に、TPD 試験での  $\text{N}_2\text{O}$  の生成量を評価することで  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  の生成量を見積もった。

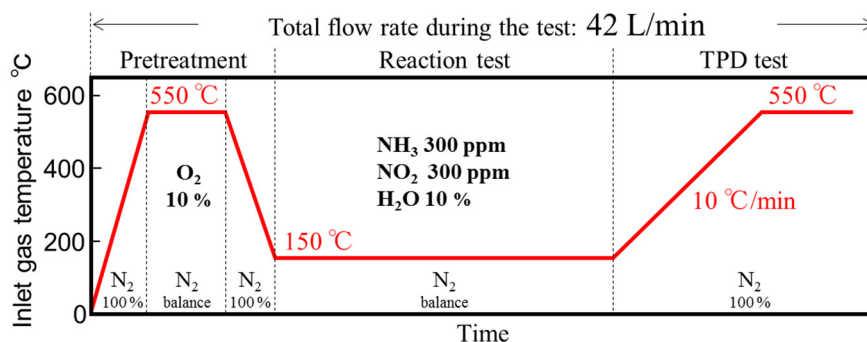


Fig. 4.4 Experimental test pattern for  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  formation by  $\text{NH}_3$ - $\text{NO}_2$  mixed gas

本研究では、以上 3 つの試験パターンにて  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  生成性を評価比較することで内部の反応メカニズムについて検討を行っている。

### 4.3 実験結果及び考察

#### 4.3.1 吸着 $\text{NH}_3$ による $\text{NH}_4\text{NO}_3$ の生成解析

(1) Cu 活性点と Brønsted 酸点への吸着  $\text{NH}_3$  の違いによる影響

Cu ゼオライト触媒内には,  $\text{NH}_3$  吸着サイトとして Cu 活性点と Brønsted 酸点が存在する. これらの活性点における  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  生成影響を切り分けるため, 解析には Cu-ZSM-5 触媒 (サンプル B) 及び H-ZSM-5 触媒 (サンプル C) を用い, 図 4.2 に示した手順にて試験を実施した.

最初に, 吸着  $\text{NH}_3$  と  $\text{NO}_2$  を反応させる試験を行った. 試験時の反応ガス組成は, 表 4.2 に示す通りである. 図 4.5(a)(b) に, H-ZSM-5 触媒を用いた際の反応試験中の触媒入口と出口の各ガス成分の濃度及びそれに続く TPD 試験中に計測された  $\text{N}_2\text{O}$  濃度を, 図 4.5(c)(d) に Cu-ZSM-5 触媒での試験結果を示す. ここで, 横軸の時間は, 反応試験開始時をゼロとして記載している (以下同様). H-ZSM-5 触媒の場合は TPD 試験中に  $\text{N}_2\text{O}$  が殆ど計測されないのに対し, Cu-ZSM-5 触媒の場合には  $\text{N}_2\text{O}$  が多く生成していることが分かる. つまり, Cu 活性点に吸着した  $\text{NH}_3$  と  $\text{NO}_2$  が反応することで,  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  が形成されている可能性が示唆される.

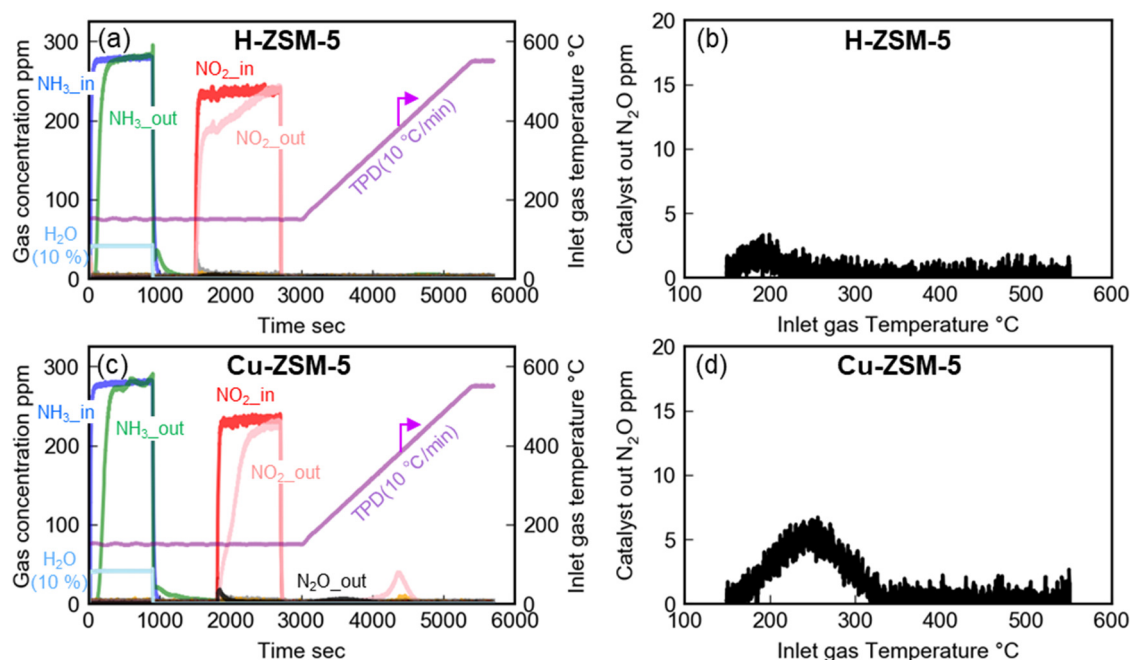


Fig. 4.5 Inlet and outlet gas concentrations during the test of adsorbed  $\text{NH}_3$  and  $\text{NO}_2$  (a)(c), formation of  $\text{N}_2\text{O}$  during TPD test (b)(d)

次に,  $\text{O}_2$  共存条件で  $\text{NO}$  を供給 (表 4.2 参照) して反応試験を実施した際の, H-ZSM-5 触媒での結果を図 4.6(a)(b), Cu-ZSM-5 触媒での結果を図 4.6(c)(d) に示す.  $\text{O}_2$  共存条件において  $\text{NO}$  を供給した場合には, Cu の有無によらず TPD 試験に触媒出口側で  $\text{N}_2\text{O}$  は計測されなかった.

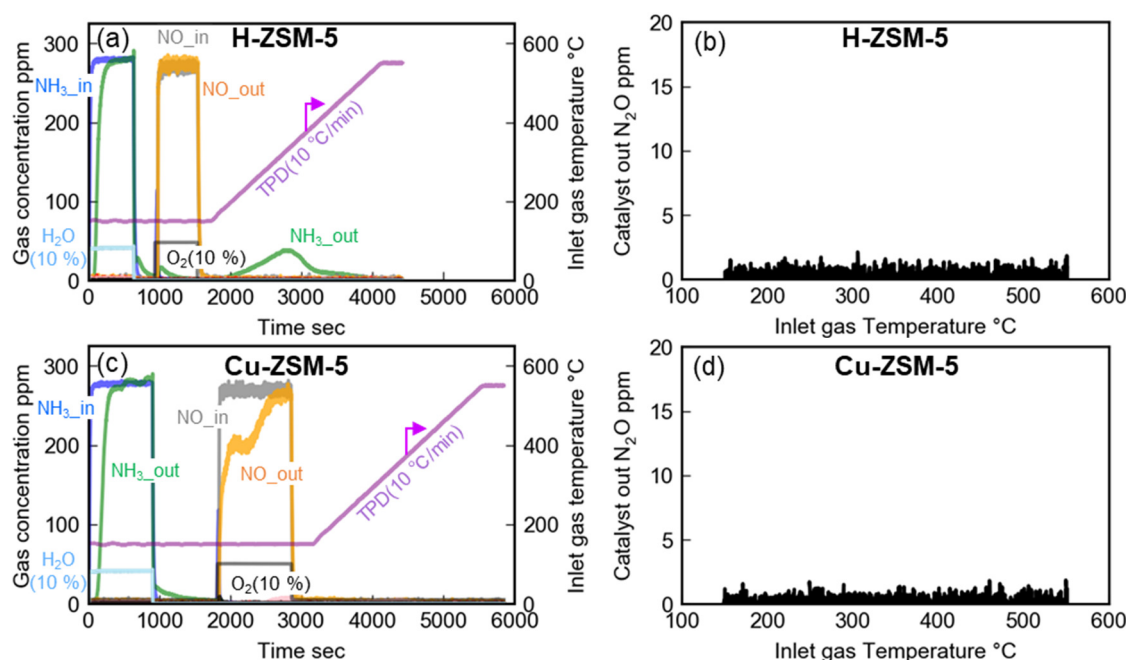
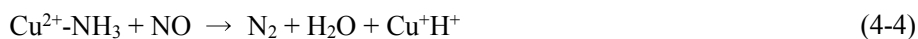


Fig. 4.6 Inlet and outlet gas composition during the test of adsorbed  $\text{NH}_3$  and  $\text{NO}+\text{O}_2$  (a)(c), formation of  $\text{N}_2\text{O}$  during TPD test (b)(d)

これらの結果から、 $\text{N}_2\text{O}$  は  $\text{NO}$  ではなく  $\text{NO}_2$  との反応の際に生成するといえる。また、 $\text{Cu}$  が含まれることで、その生成が促進していることから、主に  $\text{Cu}$  活性点への吸着  $\text{NH}_3$  により  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  が生成していると考えられる。また、触媒活性点での  $\text{NO}$  酸化による  $\text{NO}_2$  生成を経由した  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  生成影響も小さいと考えられる。

## (2) $\text{Cu}$ 活性点の酸化状態違い影響

これまでの解析により、 $\text{Cu}$  活性点は、一価 ( $\text{Cu}^+\text{H}^+$ ) と二価 ( $\text{Cu}^{2+}$ ) の状態をとることが明らかになっている。そこで次に、 $\text{Cu}$  活性点の価数状態が  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  の生成能に与える影響について調査した。図 4.7 に実験方法を示す。まず、550 °C の酸化雰囲気 ( $\text{O}_2$ : 10 %) での前処理により、 $\text{Cu}$  活性点を酸化させ二価とした後、150 °C で  $\text{NH}_3$  を平衡状態まで吸着させた。その後、 $\text{NO}$  のみを供給し下記の反応 (4-4) で二価  $\text{Cu}$  へ吸着した  $\text{NH}_3(\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3)$  を反応により消費させ、一価  $\text{Cu}$  への吸着  $\text{NH}_3(\text{Cu}^+\text{H}^+\text{-NH}_3)$  のみが残るようにガス成分を切り替えて流通させた。



さらに、その後  $\text{NO}_2$  のみを供給し、残留している  $\text{Cu}^+\text{H}^+\text{-NH}_3$  と Brønsted 酸点への吸着  $\text{NH}_3(\sigma\text{-NH}_4^+)$  と反応させ、最後に TPD 試験で  $\text{N}_2\text{O}$  の生成を評価した。これを、Test1 とする。また、比較のため、Test2 として  $\text{NH}_3$  を吸着平衡状態まで吸着させた後に、 $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$  消費のための  $\text{NO}$  との

反応ステップを設けず、直ちに  $\text{NO}_2$  を供給する試験も実施した。試験は、Cu-ZSM-5 (サンプル A) を用いて実施した。

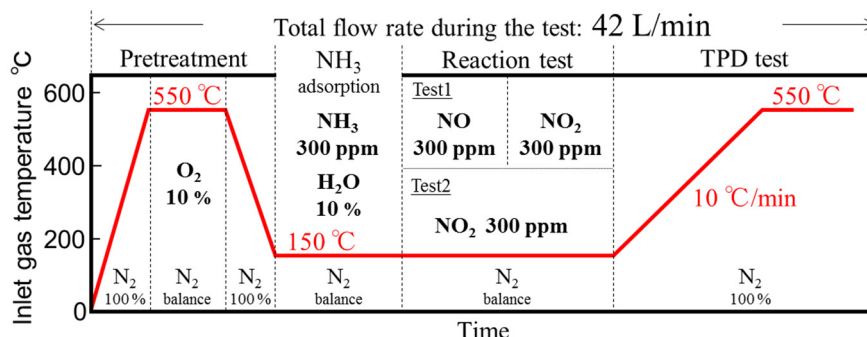


Fig. 4.7 Test procedure of analyzing the effect of Cu oxidative state on formation of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (s)

図 4.8(a)(b)(c)(d)に、試験中の触媒入口及び出口での各ガス成分濃度及び TPD 試験での  $\text{N}_2\text{O}$  の生成挙動を示す。図 4.8(a)に示すように、 $\text{NH}_3$  吸着後に  $\text{NO}$  を供給し  $\text{NO}_2$  の供給前に  $\text{Cu}^{2+}-\text{NH}_3$  を消費させた Test1 では、図 4.8(b)に示すように TPD 試験中に  $\text{N}_2\text{O}$  が殆ど計測されていないことが分かる。一方で、図 4.8(c)に示すように、 $\text{NH}_3$  吸着後にそのまま  $\text{NO}_2$  と反応をさせた場合には、図 4.8(d)に示すように、TPD 試験中に  $\text{N}_2\text{O}$  が計測されている。これらの結果から、 $\text{Cu}^{2+}-\text{NH}_3$  が存在する場合に  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (s) が生成していると考えられる。

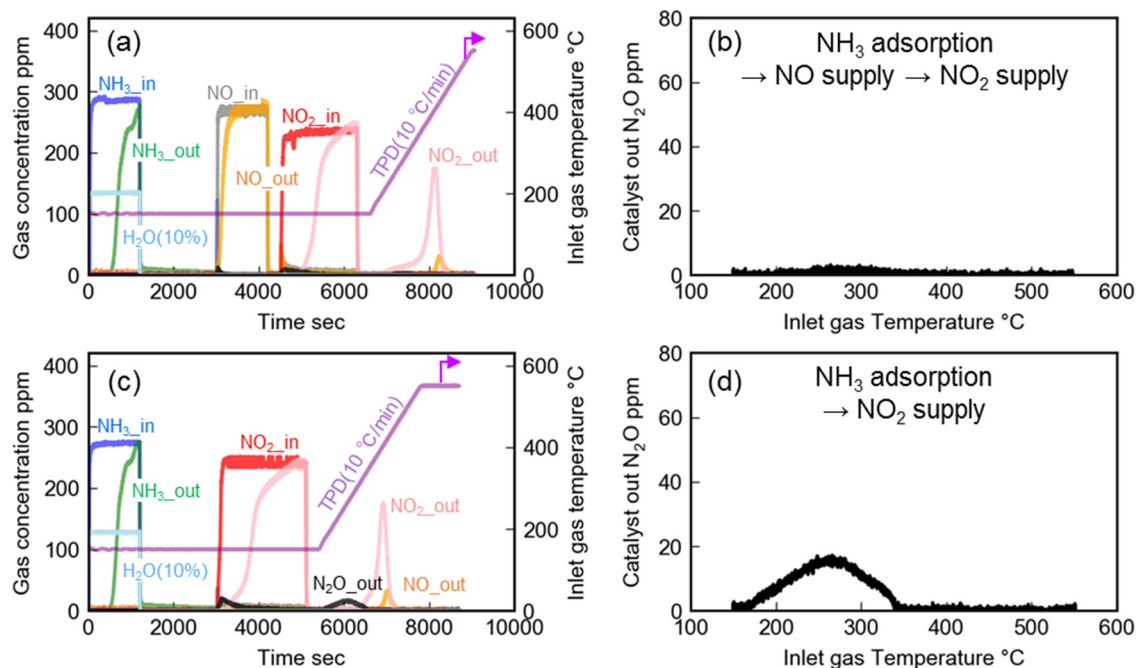
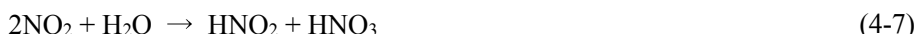
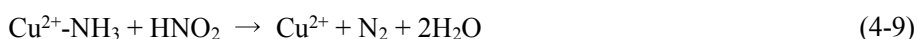
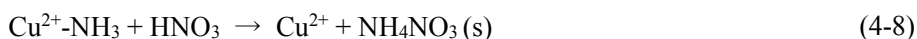


Fig. 4.8 Difference in  $\text{N}_2\text{O}$  emission with and without  $\text{NO}$  reaction step before  $\text{NO}_2$  supply

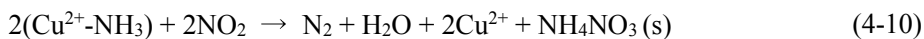
ここまでの解析により得られた二価の Cu 活性点への吸着 NH<sub>3</sub> (Cu<sup>2+</sup>-NH<sub>3</sub>) による NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>(s) の生成反応について考察を行った. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>(s) は, NO<sub>2</sub> からの HNO<sub>3</sub> 生成を経由して生成する反応がこれまでに報告されている<sup>(129)</sup>. HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub> の生成には, Cu が関与する反応(4-5), (4-6)の他に, Cu の存在に因らず H<sub>2</sub>O が関与する反応(4-7)で生成する可能性もあることは, 前章にて述べた.



ここで, 図 4.8(c)に示されるように, NH<sub>3</sub> が Cu 活性点に吸着した状態において NO<sub>2</sub> を供給した場合には, NO<sub>2</sub> 供給中に触媒出側にて NO が殆ど観察されないことから, 反応(4-5), (4-6)による HNO<sub>3</sub> の生成は起こっておらず, 主に反応(4-7)にて HNO<sub>3</sub> が生成しているものと推察される. また, このときの反応に使用された H<sub>2</sub>O は, NH<sub>3</sub> 供給時に共存させた H<sub>2</sub>O に由来すると推察される. 反応(4-7)を経由すると仮定すると, 下記の反応(4-8)で Cu<sup>2+</sup>-NH<sub>3</sub> と NO<sub>2</sub> が反応し NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>(s) が生成していると考えることができる. ここで, 反応(4-9)は, 反応(4-7)で生成した亜硝酸(HNO<sub>2</sub>)と Cu<sup>2+</sup>-NH<sub>3</sub> の反応を表し, 亜硝酸アンモニウム(NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)が生成するものと考えられるが, 第2章でも述べたとおり, NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> は 100 °C 未満の温度で N<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O に分解するため, 本試験中においても直ちに分解しているものとし, N<sub>2</sub> へと分解した後の形で表現している.



上記反応(4-7), (4-8), (4-9)を足し合わせると, 下記の反応式(4-10)を得る.



この反応式に従って反応が進むと考えると, Cu<sup>2+</sup>-NH<sub>3</sub> の物質量よりも, 生成する NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>(s) の物質量が少なくなることが予想される. そこで, Cu<sup>2+</sup>-NH<sub>3</sub> の量と生成した NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>(s) の量について比較を行った. ここで, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>(s) の量については図 4.8(d)の TPD 試験において計測された N<sub>2</sub>O の量から, Cu<sup>2+</sup>-NH<sub>3</sub> 量は図 4.8(a)の NO (O<sub>2</sub> 無し) 供給時の NO の反応量から, それぞれ算出することで物質量を見積もった. 比較した結果を図 4.9 に示す. 消費された Cu<sup>2+</sup>-NH<sub>3</sub> の量に対し, 生成した NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>(s) の量が少なくなっていることが分かる.

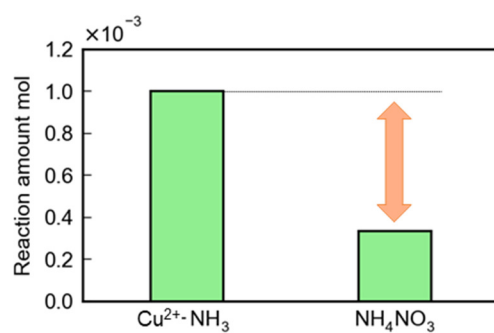


Fig. 4.9 Comparison of consumed  $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$  molar amount and  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (s) molar amount

以上の結果から, 吸着  $\text{NH}_3$  による反応の場合には,  $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$  が起点となり  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (s) が生成されることを実験的に検証した. 次に, 供給  $\text{NH}_3$  による  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (s) の生成について検討を行った.

4.3.2 供給  $\text{NH}_3$  による  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  生成解析

前述したように, Urea-SCR システムの他にも自動車における SCR 触媒の使い方として, ガス  $\text{NH}_3$  ( $\text{NH}_3(\text{g})$ ) を供給することで低温域からの  $\text{NO}_x$  浄化を狙ったシステム<sup>(75)</sup>が存在し, 将来的には, このような温度域でも還元剤供給を実施する可能性がある. ここでは, 200 °C 未満の温度域において  $\text{NH}_3(\text{g})$  を供給した際の  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  の生成影響について検討を行う.

(1)  $\text{NO}_2$  吸着による  $\text{HNO}_3$  種と供給  $\text{NH}_3$  の反応

工業的にも用いられているように,  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  は  $\text{NH}_3$  と  $\text{HNO}_3$  の中和反応により生成する. そこで,  $\text{NH}_3(\text{g})$  の供給時に, 触媒内部に表面硝酸種 ( $\gamma\text{-HNO}_3$ ) が存在する際の影響について解析を行うため, 図 4.3 に示した方法で,  $\text{NH}_3(\text{g})$  供給前に  $\text{NO}_2$  を流通させる試験を実施した. 試験には, Cu-ZSM-5 触媒 (サンプル A) を用いて行い, 前処理後 150 °C にて最初に  $\text{NO}_2$  を供給し, その後  $\text{NH}_3$  を供給することで供給  $\text{NH}_3$  による  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  の生成性について調査した. 試験結果を図 4.10 に示す.  $\text{NO}_2$  を最初に吸着させた場合にも, TPD 試験中に,  $\text{N}_2\text{O}$  が計測されており,  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  が生成されていることが示唆される.

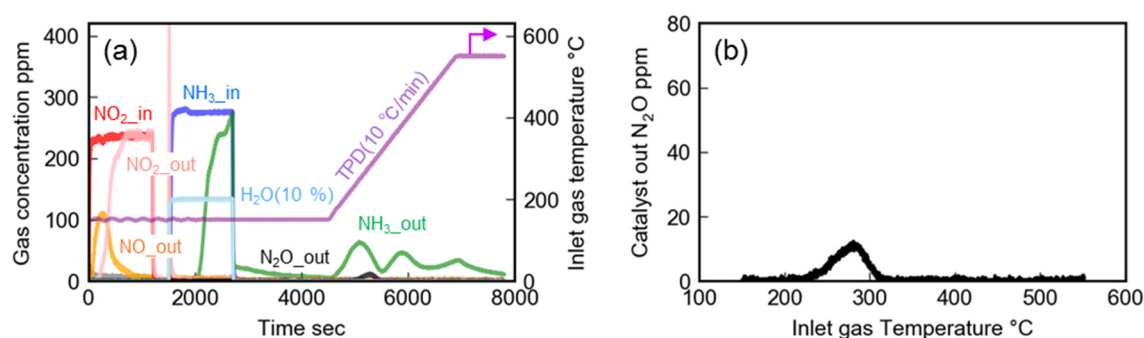


Fig. 4.10 Inlet and outlet gas concentrations during the test of adsorbed  $\text{NO}_2$  species and  $\text{NH}_3$  reaction (a), and  $\text{N}_2\text{O}$  emission during TPD after reaction test (b)

ここで,  $\text{NO}_2$  供給時の触媒出口においては,  $\text{NH}_3$  を予め吸着させておいた場合と異なり,  $\text{NO}$  が計測されていることから, 第 3 章の図 3.32 で示した反応と同様の反応が起きており, 反応(4-5), (4-6)によって  $\text{Cu}^{2+}\text{-HNO}_3$  が生成されているものと考えられる. この結果から, 反応(4-10)とは別に,  $\text{Cu}^{2+}\text{-HNO}_3$  と供給された気相  $\text{NH}_3$  の反応として, 下記反応(4-11)でも  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  が生成されているものと考えられ, その可能性を実験的に示した.



(2)  $\text{NO}_2$  と  $\text{NH}_3$  の同時供給による影響

次に, 200 °C 未満の低温域から還元剤として  $\text{NH}_3(\text{g})$  供給を行う場合を想定して,  $\text{NH}_3$  と  $\text{NO}_2$  を同時に流通させた際の影響について検討した. 試験は, 図 4.4 に示した手順にて, 前処理後に 150 °C にて  $\text{NH}_3$  と  $\text{NO}_2$  を同時に供給して反応試験を行い, その後  $\text{N}_2$  雰囲気にて 550 °C まで一定割合 (10 °C/min) で昇温させる TPD 試験を実施した. また, Cu 活性点での反応と Brønsted 酸点での反応の違いについて検討するため, 試験には, Cu-Chabazite 触媒 (サンプル D) と H-Chabazite 触媒 (サンプル E) を用いた. Cu-Chabazite 触媒での評価結果を, 図 4.11(a)(b) に, H-Chabazite 触媒での評価結果を図 4.12(a)(b) に示す.  $\text{NH}_3$  と  $\text{NO}_2$  が共存する場合には Cu の存在に因らず  $\text{N}_2\text{O}$  が計測されており, Cu-Chabazite 触媒及び H-Chabazite 触媒共に  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  が生成していると考えられる.

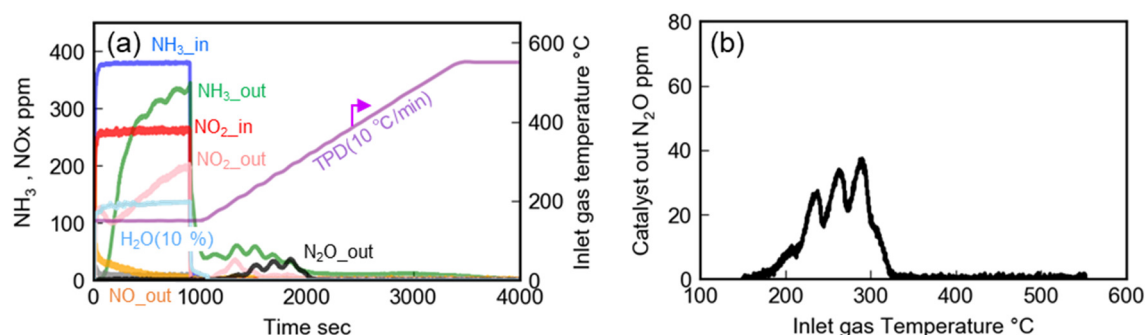


Fig. 4.11 Inlet and outlet gas concentrations of Cu-Chabazite catalyst during the simultaneous supply of  $\text{NO}_2$  and  $\text{NH}_3$  (a), and  $\text{N}_2\text{O}$  emission during TPD after reaction test (b)

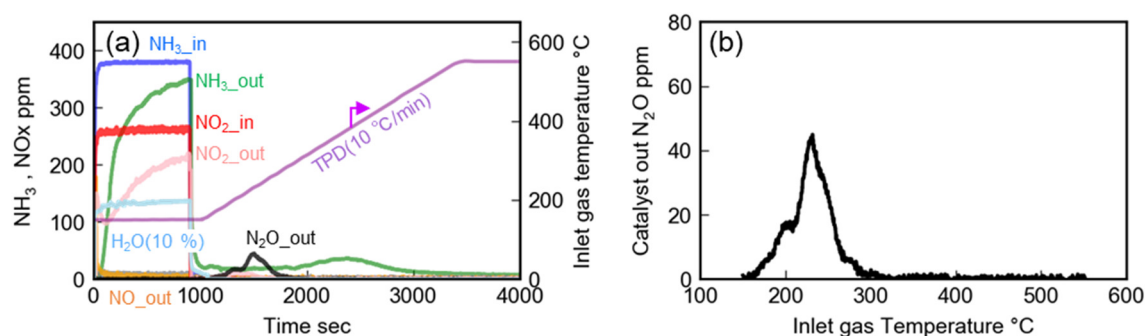


Fig. 4.12 Inlet and outlet gas concentrations of H-Chabazite catalyst during the simultaneous supply of  $\text{NO}_2$  and  $\text{NH}_3$  (a), and  $\text{N}_2\text{O}$  emission during TPD after reaction test (b)

図 4.13 は, 吸着  $\text{NH}_3$  と  $\text{NO}_2$  を反応させた場合と  $\text{NH}_3$  と  $\text{NO}_2$  を同時に供給した場合での TPD 試験中の  $\text{N}_2\text{O}$  生成量を比較したものを示すが, 吸着  $\text{NH}_3$  による場合には, Cu-ZSM-5 触媒で解



析した場合と同様に、Cu を含む Cu-Chabazite 触媒で  $\text{N}_2\text{O}$  生成が多くなる一方、 $\text{NH}_3$  と  $\text{NO}_2$  を同時に供給した場合には、その生成量の差が大幅に低減していることが分かる。

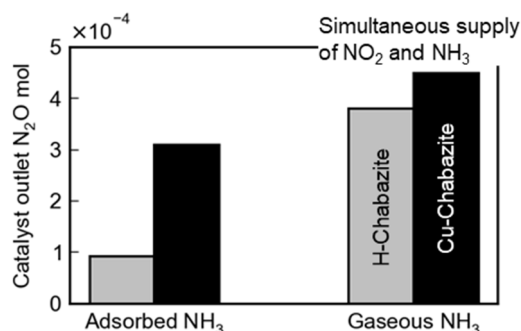
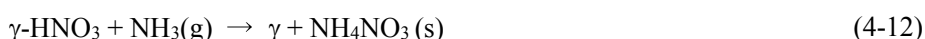


Fig. 4.13 Comparison of  $\text{N}_2\text{O}$  amount during TPD test between Cu-Chabazite and H-Chabazite under different test conditions of  $\text{NO}_2$ - $\text{NH}_3$  reaction

この結果は、 $\text{NH}_3$  と  $\text{NO}_2$  を同時に供給する場合には Cu 活性点が反応に関与する反応(4-10)、(4-11)とは異なる Cu が関与しないメカニズムで  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (s) が生成していることを示している。ここで、Cu が関与しない場合には、反応(4-7)に示す  $\text{H}_2\text{O}$  との反応で表面硝酸種 ( $\gamma\text{-HNO}_3$ ) が生成すると考えられ、気相  $\text{NH}_3$  との反応(4-12)で  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (s) が生成されていると考えられる。また、Cu の有無による差が小さいことを考えると、 $\text{NH}_3$  と  $\text{NO}_2$  が同時に供給される場合には、Cu 活性点上での反応よりも、反応(4-12)が支配的となると考えられる。



最後に、Cu が関与しない  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (s) の生成反応(4-12)への Brønsted 酸点の関与について検討した。Brønsted 酸点は  $\text{NH}_3$  吸着点として機能するが、前項にて解析した通り Brønsted 酸点への吸着  $\text{NH}_3$  は  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (s) 生成には関与しない。また、図 4.13 で示した通り、Cu-Chabazite 触媒(サンプル D)と H-Chabazite 触媒(サンプル E)を用いて  $\text{NH}_3$  と  $\text{NO}_2$  を同時に供給した際には Cu の有無に関係なく  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (s) が生成される。一方で、これらの触媒サンプルには共に Brønsted 酸点が存在していることから  $\gamma\text{-HNO}_3$  の生成に Brønsted 酸点が関与している可能性が考えられる。そこで、Brønsted 酸点が大幅に低減している Cu-Chabazite の劣化触媒(サンプル F)を用いて  $\text{NH}_3$  と  $\text{NO}_2$  を同時に供給した際の  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (s) の生成性について解析した。評価条件は、実際の使用条件を考慮し Fast-SCR 条件において行っている。図 4.14 に各サンプルを用いて行った  $\text{NH}_3$  と  $\text{NO}_2$  を同時に供給した際の反応試験とそれに続く TPD 試験におけるガス成分の濃度を示す。TPD 試験中に触媒出口側にて、共に  $\text{N}_2\text{O}$  が計測されていることから、反応試験中に共に  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (s) が生成していることが示唆される。

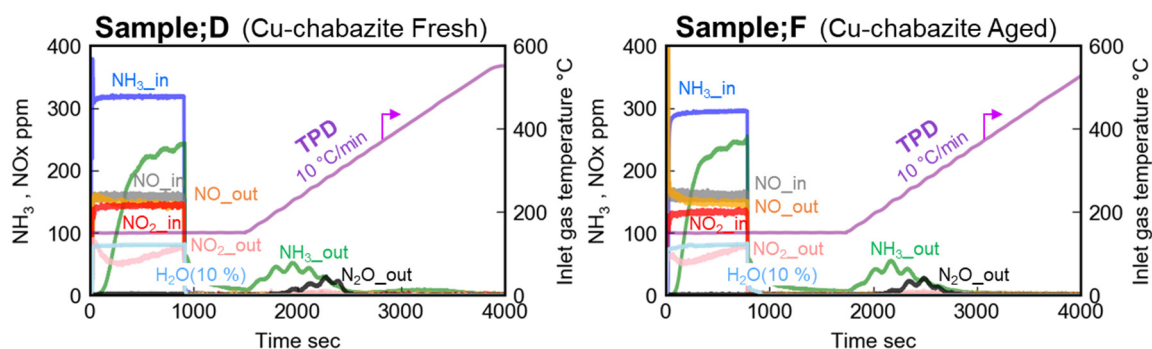


Fig. 4.14 Inlet and outlet gas concentrations of Cu-Chabazite fresh catalyst and aged catalyst during reaction test and the subsequent TPD test

図 4.15 は TPD 試験中の  $\text{N}_2\text{O}$  生成を比較した結果を示すが、サンプル間での  $\text{N}_2\text{O}$  生成挙動に差は無く同等であることが分かる。この結果より、 $\text{NH}_3$  と  $\text{NO}_2$  を同時に供給した際の  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (s) 生成に Brønsted 酸点は関与せず、Brønsted 酸点で反応(4-7)は起こらないと考えられる。ここで  $\text{HNO}_3$  は酸性の性質を持つことから、触媒内での Cu 以外の  $\text{HNO}_3$  生成点としては塩基性を示す反応点の存在が考えられ、モデル等で本現象を表現するためには Cu 活性点及び Brønsted 酸点とは異なる反応点を考慮する必要があると考えられる。

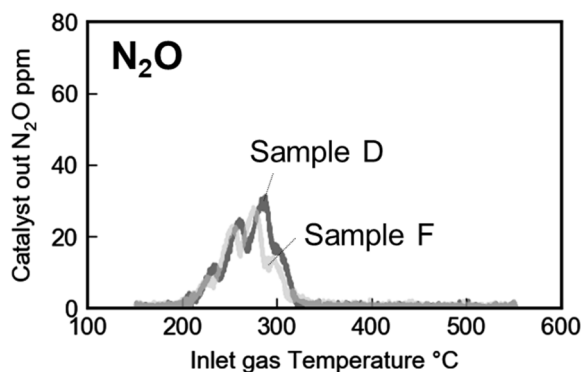


Fig. 4.15 Comparison of  $\text{N}_2\text{O}$  formation during TPD test between Cu-Chabazite fresh catalyst and Cu-Chabazite aged catalyst

以上より、供給  $\text{NH}_3$  による  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (s) の生成経路としては、 $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{HNO}_3$  を経由する反応経路に加え、Cu 活性点及び Brønsted 酸点が関与しない反応経路が存在することが実験的に示された。実際の使用条件を考慮すると  $\text{NH}_3$  は  $\text{NO}_x$  成分と同時に供給されることが多いと考えられるため、供給  $\text{NH}_3$  による  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (s) 生成は Cu 活性点の影響を受けない反応経路が支配的になると考えられる。そのため、Cu 活性点及び Brønsted 酸点以外での  $\text{HNO}_3$  の生成について、今後の研究にて、さらなる解明が必要である。

## 4.4 まとめ

本章では、低温域での  $\text{NO}_x$  浄化反応における代表的な副反応である硝酸アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) の生成反応について、触媒内の活性点の違い及び反応条件の違いを考慮した詳細な反応解析を行い、以下の結論を得た。

- (1) 吸着  $\text{NH}_3$  による  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  の生成には  $\text{Cu}$  の活性点が関与し、Brønsted 酸点の影響は小さいことを実験的に示した。
- (2) 吸着  $\text{NH}_3$  による  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  の生成には  $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$  が関与し  $\text{Cu}^+\text{H}^+\text{-NH}_3$  の影響は小さい。そのため、 $\text{Cu}$  の酸化状態の違いを考慮する必要がある。
- (3) 供給  $\text{NH}_3$  による場合には、 $\text{NO}_2$  が吸着することにより生成する  $\text{Cu}^{2+}\text{-HNO}_3$  を経由して  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  が生成され、吸着  $\text{NH}_3$  による反応とは区別する必要がある。
- (4) 反応ガス中に  $\text{NH}_3$  と  $\text{NO}_2$  が同時に存在する雰囲気においては、 $\text{Cu}$  の存在に関係無く  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  が生成する。
- (5)  $\text{NH}_3$  と  $\text{NO}_2$  が同時に気相に存在する雰囲気における  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  生成は、Brønsted 酸点の量に影響されず、 $\text{Cu}$  活性点及び Brønsted 酸点以外での  $\gamma\text{-HNO}_3$  生成が関与する可能性が有る。  
( $\gamma$ : 塩基点)

最後に、 $\text{Cu}$  ゼオライト触媒における  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  生成反応経路と反応スキームについて、図 4.16 及び表 4.3 に示す。

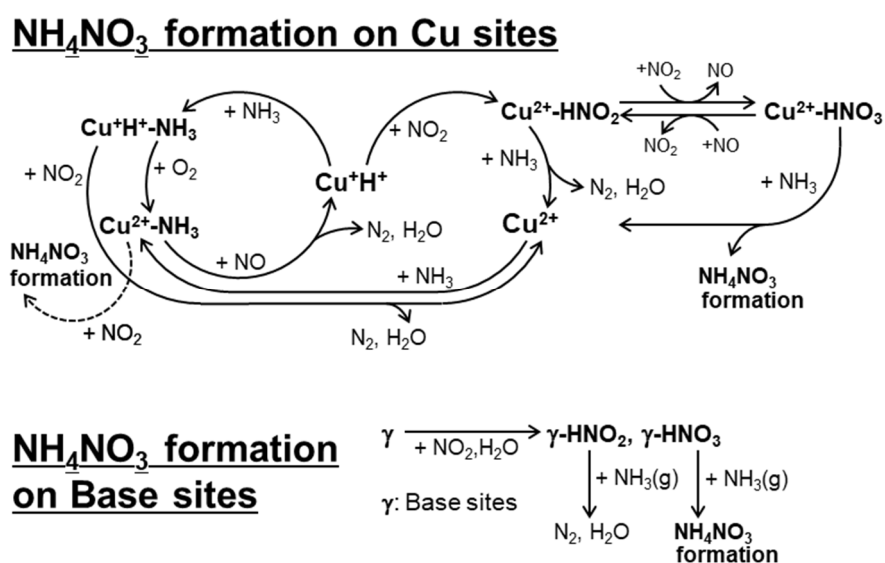


Fig. 4.16 Estimated reaction mechanism of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  formation in a  $\text{Cu}/\text{Zeolite}$  catalyst

Table 4.3 Reaction formulas involved in NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (s) formation

Reaction sites		Reaction formula
Reaction on Cu sites	Reaction via Cu <sup>2+</sup> -NH <sub>3</sub>	Cu <sup>2+</sup> + NH <sub>3</sub> ⇌ Cu <sup>2+</sup> -NH <sub>3</sub>
		2(Cu <sup>2+</sup> -NH <sub>3</sub> ) + 2NO <sub>2</sub> → N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + 2Cu <sup>2+</sup> + NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (s)
	Reaction via Cu <sup>2+</sup> -HNO <sub>3</sub>	Cu <sup>+</sup> H <sup>+</sup> + NO <sub>2</sub> → Cu <sup>2+</sup> -HNO <sub>2</sub>
		Cu <sup>2+</sup> -HNO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> ⇌ Cu <sup>2+</sup> -HNO <sub>3</sub> + NO
		Cu <sup>2+</sup> -HNO <sub>3</sub> + NH <sub>3</sub> (g) → Cu <sup>2+</sup> + NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (s)
	Reaction on Base sites	
γ-HNO <sub>3</sub> + NH <sub>3</sub> (g) → γ + NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (s)		
γ-HNO <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub> (g) → γ + N <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O		

## 第5章 高温域での副反応 (NH<sub>3</sub> 酸化) のメカニズム解析

### 5.1 まえがき

RDE 条件において高い NO<sub>x</sub> 浄化性能を得るためには、冷間始動後のような低温域のみでは無く、PM 再生運転や高負荷運転時のような 500 °C を超える高温条件まで高い NO<sub>x</sub> 浄化性能を発揮することが求められる。このような温度域では、還元剤となる NH<sub>3</sub> の酸化反応も同時に起こるため還元剤が不足し NO<sub>x</sub> 浄化性能が低下する。Cu 系触媒における NH<sub>3</sub> 酸化反応については Cu 酸化物系触媒を用いた研究<sup>(135)</sup>が多い。Cu ゼオライト系触媒のなかでは、主に Cu-ZSM-5 触媒が NH<sub>3</sub> 酸化触媒として研究されているが、NH<sub>3</sub> 酸化触媒としての機能は酸化物系触媒の方が高く、詳細な解析を行っている例は少ない<sup>(136)</sup>。そこで、本章では高温域での NO<sub>x</sub> 浄化性能への影響が大きい NH<sub>3</sub> 酸化反応について、Cu-Chabazite 触媒を用い活性点の種類及び触媒内部の状態を考慮した詳細解析を行った結果について示す。具体的には、触媒テストピースを用いたモデルガス実験装置での解析に加え、触媒粉末を用いて X 線吸収微細構造 (X-ray absorption fine structure: XAFS) 解析による Cu 活性点の状態及び構造変化について解析し、Cu 活性点と NH<sub>3</sub> 酸化の関係を解析すると共に、赤外拡散反射分光法 (Diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy: DRIFTS) により、触媒内部の反応に関与する活性点の種類について解析を行う。これらの解析結果に基づき、NH<sub>3</sub> 酸化反応に関与する活性点及び反応メカニズムについて明らかにする。

### 5.2 実験手法

#### 5.2.1 供試触媒諸元

本研究で用いた供試触媒の諸元及び触媒材料諸元を表 5.1 に、写真を図 5.2 に示す。Flow-Through タイプのテストピースとして Cu-Chabazite 触媒を用い、反応における Cu の影響を切り分けて解析するために、イオン交換をしていないゼオライトのみの H-Chabazite 触媒も用いた。初期性能安定化のための処理は、前章までと同様に、550 °C の大気雰囲気下で 3 時間熱処理をすると共に、800 °C の水熱条件 (H<sub>2</sub>O: 10 %) で 20 時間処理し、劣化させた Cu-Chabazite 触媒も解析に用いた。また、詳細解析を実施するために、粉末状の Cu-Chabazite 触媒も用いて試験を実施した。

Table 5.1 Specifications of catalyst samples

Sample	D	E	F	G
Catalyst type	Flow-Through	Flow-Through	Flow-Through	Powder
Catalyst material	Cu-Chabazite	H-Chabazite	Cu-Chabazite	Cu-Chabazite
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.7	24.7	24.7	24.7
Cu wt. %	3.25	0	3.25	3.25
Substrate material	Cordierite	Cordierite	Cordierite	–
Cell density cpsi	400	400	400	–
Coat g/L	80	80	80	–
Size mm Φ × L	25 × 50	25 × 50	25 × 50	–
Aging condition	550 °C × 3h (Air)	550 °C × 3h (Air)	800 °C × 20h (Hydrothermal)	550 °C × 3h (Air)

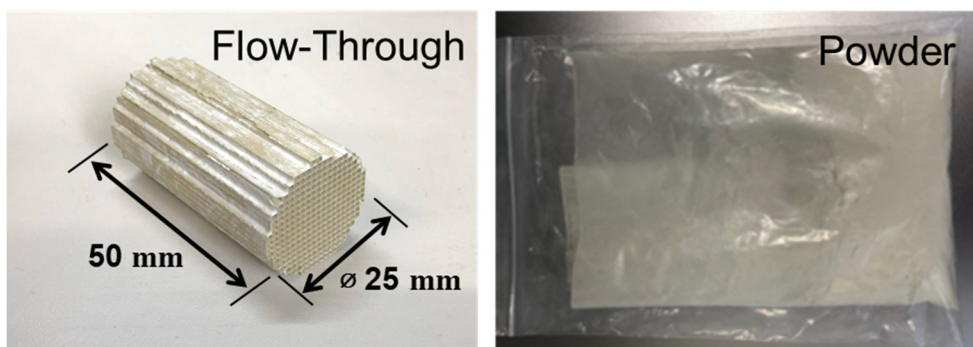


Fig. 5.1 Photograph of catalyst samples

次項以降にて、解析に使用した実験手法及び装置について述べるが、本章において新しく用いた装置についてのみ説明を行うため、触媒テストピース用のモデルガス評価装置の詳細についての説明は、第 2 章を参照されたい。

### 5.2.2 X 線吸収微細構造解析 (X-ray Absorption Fine Structure: XAFS)

Cu-Cahbazite 触媒内の Cu 活性点の価数状態及び局所構造を解析するため, Cu K 端 XAFS 解析を行った. 試験は透過法にて実施し, 反応時の触媒状態を解析するために, In-situ 計測を行った. 測定セル内に導入したペレット試料(触媒粉末で作成)に対し, 反応ガス成分をヘリウム (He) バランスで流通させることで, 反応により生成した  $\text{N}_2$  も含め解析した. 計測は二分毎に Quick Scan 測定を実施し, 反応後のガスを質量分析法 (Mass spectrometry: MS) にて同時計測することで, 生成成分についても解析を行った. 試験装置の概略を図 5.2 に示す.

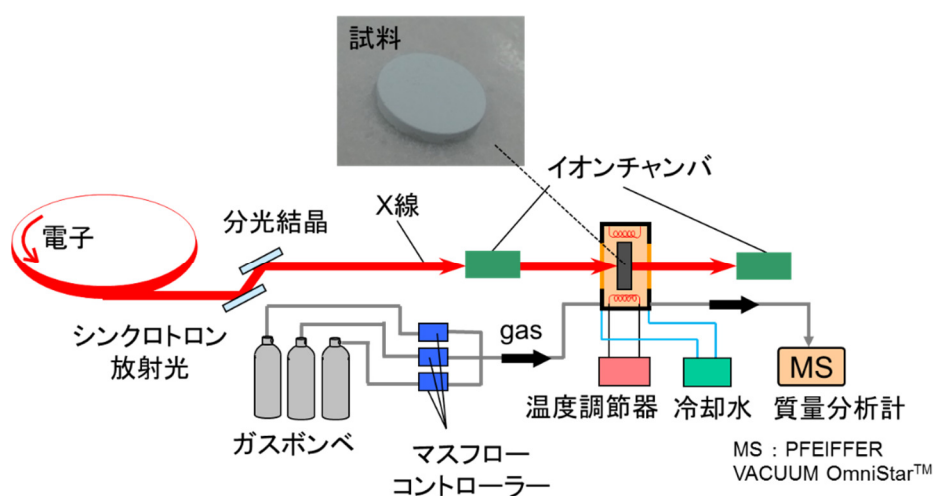


Fig. 5.2 Schematic depiction of XAFS and MS test system

XAFS は, X 線のエネルギーを連続的に変化させてその吸収を測定することで X 線吸収スペクトルを取得する手法で, 吸光度が不連続に大きくなることを吸収端と呼ぶ. 吸収端のエネルギーは元素の内殻電子のエネルギー準位に対応し, 元素に固有の値となるため, 試料に含まれる元素に特有な吸収端が得られ, その近傍の構造を解析することで狙いの元素に関する情報を得ることができる. 吸収端部位は, 複数の小さなピークからなる複雑な微細構造を有しており, 図 5.3 に示すように, 吸収端近傍に現れる複雑なピークを持つ XANES (X-ray absorption near edge structure), 及び吸収端より高エネルギー側に 50 eV 程度から数 100 eV にわたり現れる広域 X 線構造 EXAFS (Extended x-ray absorption fine structure) で構成される. XANES から着目原子の価数や構造に関する情報が得られ, EXAFS スペクトルを用いた解析では, 実スペクトルをフーリエ変換して得られる動径分布関数 (FT-EXAFS) により, 試料の局所構造 (着目原子周囲の原子種, 価数, 距離) に関する情報が得られる.

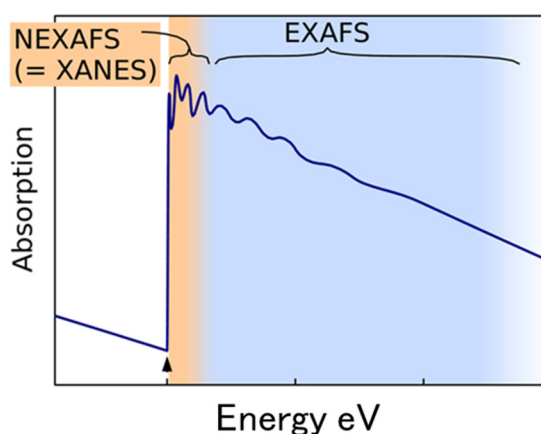


Fig. 5.3 XAFS spectra

測定は, 高エネルギー加速器研究機構 (High Energy Accelerator Research Organization) のビームライン BL12C 及びあいちシンクロトロン光センター (Aichi Synchrotron Radiation Center) のビームライン BL11S2 にて実施し, 反応ガス成分として NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> を He バランスにて導入した. 反応後のガス成分は, PFEIFFER VACUUM 社製の質量分析装置 (OmniStar™) を用いて測定を実施した. 測定条件について表 5.2 に示す.

Table 5.2 Measurement condition of XAFS

Facility	High Energy Accelerator Research Organization (Photon Factory)	Aichi Synchrotron Radiation Center
Experiment station	BL12C	BL11S2
Spectrometer	Si(111) Double crystal X-ray spectrometer	Si(111) Double crystal X-ray spectrometer
Absorption edge	Cu K-edge (8980.3 eV)	Cu K-edge (8980.3 eV)
Detection method	Transmission method	Transmission method
Detector	Ion chamber	Ion chamber
Introduced gas	NH <sub>3</sub> , O <sub>2</sub> (He balance)	NH <sub>3</sub> , O <sub>2</sub> (He balance)
Mass spectrometer	OmniStar™ (PFEIFFER VACUUM)	OmniStar™ (PFEIFFER VACUUM)
Flowrate ml/min	50	50
Catalyst sample	Cu-Chabazite (Powder)	Cu-Chabazite (Powder)
Sample weight mg	100	100



### 5.2.3 赤外拡散反射分光法 (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy: DRIFTS)

Cu-Chabazite 触媒における  $\text{NH}_3$  酸化反応中の活性点への吸着種の存在及び変化について解析するため、赤外分光法による解析を実施した。計測法としては、加熱状態及びガス流通下などの条件において In-situ 計測を実施し易い拡散反射法を採用した。図 5.4 に装置概略図を示す。拡散反射 FT-IR セル内にセットした触媒粉末サンプルに対して、反応ガス成分 ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_2$ ) をヘリウム ( $\text{He}$ ) バランスで流通させると共に、反応後のガスを質量分析計 (MS) で同時計測し、反応時の生成成分について  $\text{N}_2$  の生成含め解析を行った。

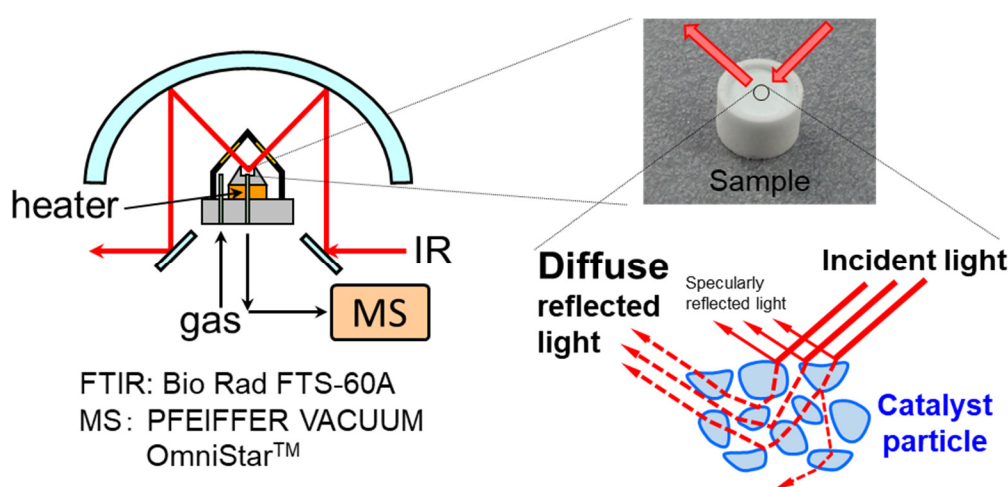


Fig. 5.4 Schematic depiction of DRIFTS and MS test system

拡散反射法では、粉体試料に赤外光を照射した際の反射光を測定する。照射された光は試料の粉体粒子の表面で正反射される一方、残りの光が粒子内部に進入し試料内部で屈折、透過、光散乱、表面反射を繰り返し、拡散されていく。この拡散反射光を集めて測定を実施する。拡散過程において、光は何度も試料内部を通過するため、吸収の有る試料ではその光が吸収され、試料に光を透過させる透過法に類似した情報が得られる。一方で、吸収の弱い波数の光は試料内部での拡散過程を経た後も透過して表面に出てくるため、試料に光を当てた際の透過光を測定する透過スペクトルと比較して吸収の弱い波数帯が強調して測定されてしまい、測定される吸光度の定量性が低くなる。そのため、拡散反射法では、その吸収強度に対して、クベルカとムンク(Kubelka, Munk)によって解析的に導き出されている Kubelka-Munk と呼ばれる変換を行うことで、透過法で測定したスペクトルと比較可能なスペクトルを得ることができる。測定条件について、表 5.3 に示す。

Table 5.3 Measurement condition of DRIFTS

Diffuse reflection FT-IR measurement	Equipments	Fourier transform infrared spectrometer FTS-60A/896 (Rio-Rad Digilab)
		Diffuse reflection measurement device (PIKE Technologies)
	Light source	Globar (SiC)
	Wavenumber resolution / integration count	4cm <sup>-1</sup> /32~256 times
	Reference	Au deposited film
Mass spectrometry	Equipment	OmniStar™ (PFEIFFER VACUUM)
	Observation gas	N <sub>2</sub> (m/z = 28)
Balance gas		He
Flowrate ml/min		50
Catalyst sample		Cu-Chabazite (Powder)
Sample weight mg		25

## 5.2.4 TPD-MS (Temperature Programmed Desorption-Mass Spectrometry) 法

Cu-Chabazite 触媒への微量吸着成分を解析するため TPD-MS 法による計測を実施した。本手法は、温度コントロールの可能な加熱装置に質量分析装置を直結し、加熱時に試料からの吸脱着で発生する気体について質量数毎にその濃度変化を温度及び時間の関数として計測する手法である。装置の概略図を図 5.5 に、測定条件について、表 5.4 に示す。

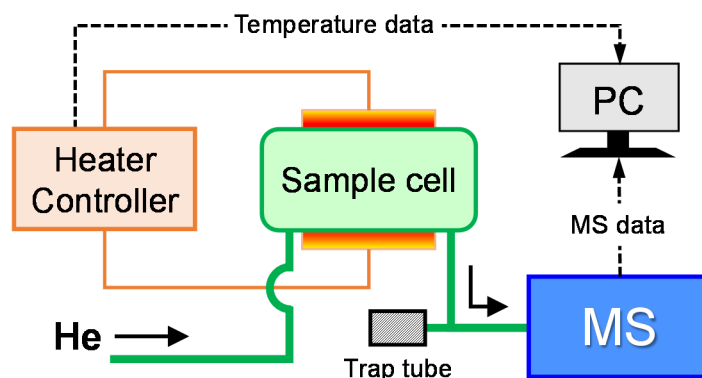


Fig. 5.5 Schematic depiction of TPD-MS system

Table 5.4 Measurement condition of TPD-MS

Heating equipment	TRC small heating furnace
Mass spectrometer	SHIMADZU GC/MS QP2020
Pretreatment condition	10 % O <sub>2</sub> /He 600 °C
Heating rate °C/min	20
Temperature	RT~800 °C
Catalyst sample	Cu-Chabazite (Powder)
Sample weight mg	50
MS sensitivity	Gain 1.50~1.60kV
Mass number range	m/z = 10~300※
Balance gas	He
Flow rate ml/min	50
Reference material	Air

※ m: Mass number, z: Ion valence

5.2.5 NH<sub>3</sub> 酸化反応解析の実験条件及び試験方法

Cu ゼオライト触媒における NH<sub>3</sub>-SCR による NO<sub>x</sub> 浄化性能は、高温域で NH<sub>3</sub> 酸化により次第に低下する。図 5.6 に、Standard-SCR 反応条件における Cu-Chabazite 触媒(サンプル D)の NO<sub>x</sub> 浄化率の温度特性を示すが、300 °C をピークに NO<sub>x</sub> 浄化性能が低下しており、高温域にかけて NO<sub>x</sub> 浄化性能の低下が拡大していることが分かる。この結果から、本研究で解析に用いる Cu-Chabazite 触媒でも、300 °C 付近の温度から高温側で NH<sub>3</sub> 酸化が起きていると考えられる。

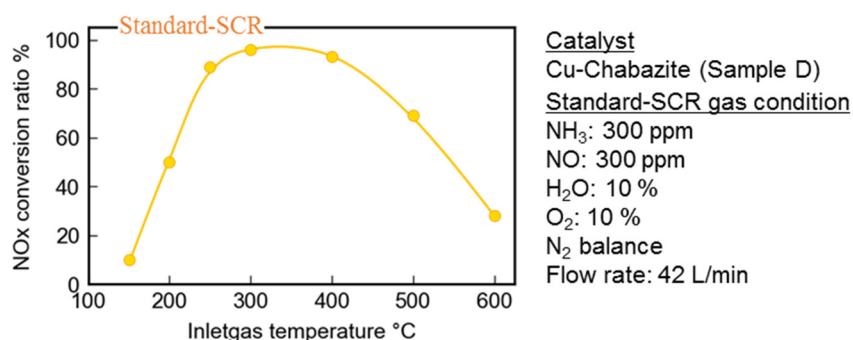


Fig. 5.6 Temperature characteristics of Standard-SCR of Cu-Chabazite catalyst

そこで、Cu-Chabazite 触媒の NH<sub>3</sub> 酸化反応特性を解析するため、300 °C より低温の 250 °C から NH<sub>3</sub> 酸化反応の温度特性を取得し、解析を行うこととする。図 5.7 に NH<sub>3</sub> 酸化温度特性を評価するための試験方法の概略図を示す。試験は、250 °C から高温側に温度を上げながら実施し、PM 再生温度域に相当する 600 °C まで試験を行う。各温度条件では、触媒入口と出口での計測ガス濃度が一定になるまで試験を行い、反応率が一定になることを確認してから次の温度条件に移行している。昇温区間においては、N<sub>2</sub> のみのガスに切り替え、各温度条件での試験時のみ NH<sub>3</sub> 酸化反応試験のガス構成(N<sub>2</sub> バランス)に切り替えて実施した。試験時のガス流量は、テストピース触媒の大きさに SV: 1.0 × 10<sup>5</sup> h<sup>-1</sup> に相当する 42 L/min で実施した。

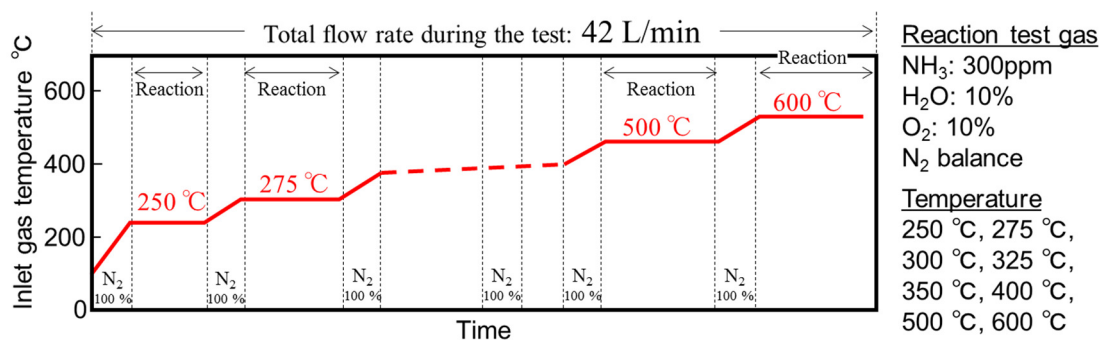


Fig. 5.7 Experimental test pattern for NH<sub>3</sub> oxidation using flow-through catalyst

### 5.3 実験結果及び考察

#### 5.3.1 Cu-Chabazite 触媒の NH<sub>3</sub> 酸化反応特性

最初に, Cu-Chabazite 触媒 (サンプル D) を用いて NH<sub>3</sub> 酸化反応の温度特性について調査した. 図 5.8 は, 図 5.7 で示した実験条件及び方法にて試験を行った際の NH<sub>3</sub> 酸化率と触媒出口で計測された NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O の濃度を示す. ここで, NH<sub>3</sub> 酸化率は, 触媒入口及び出口の NH<sub>3</sub> 濃度から, 以下の (5-1) 式で算出した.

$$\text{NH}_3 \text{ conversion ratio} = \frac{\text{Inlet NH}_3 \text{ concentration} - \text{outlet NH}_3 \text{ concentration}}{\text{Inlet NH}_3 \text{ concentration}} \quad (5-1)$$

NO<sub>x</sub> 浄化性能の低下が観測されない 300 °C 未満の温度 (図 5.6 参照) から NH<sub>3</sub> 酸化反応は起きていることが分かる. また, 500 °C 以上の温度では NH<sub>3</sub> 酸化時に副生成物として主に NO が計測されると共に, 微量の NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O も観察された.

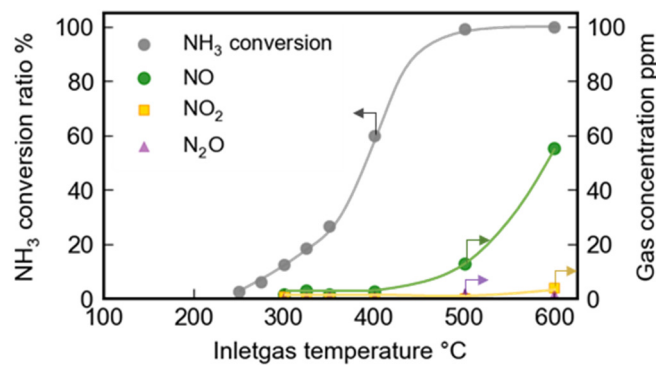
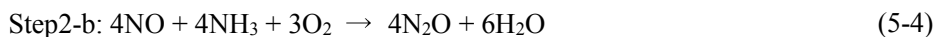
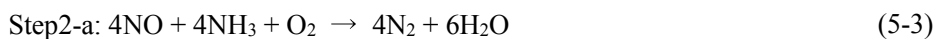


Fig. 5.8 NH<sub>3</sub> oxidation ratio and nitrogen oxide formation versus inlet gas temperature for the Cu-Chabazite catalyst

NH<sub>3</sub> 酸化反応については, これまでに様々な研究が実施されており, 大きく分けて以下の 3 つのメカニズムが提唱されている<sup>(135)(136)</sup>.

#### 1) The internal selective catalytic reduction (i-SCR) mechanism

この反応機構では, NH<sub>3</sub> が 2 つのステップを経て酸化される反応として説明される. 最初の反応ステップ (Step1) では, 反応 (5-2) により NH<sub>3</sub> が NO へと酸化され, その後 Step2 の反応として触媒内部において, Step1 の反応で消費されなかった NH<sub>3</sub> と生成した NO が反応 (5-3), (5-4) で反応し, それぞれ N<sub>2</sub> 及び N<sub>2</sub>O を生成する. これにより, NH<sub>3</sub> 酸化反応が副生成物である NO 及び N<sub>2</sub>O の生成を含めて表現される.



## 2) Imide (NH) mechanism

この反応機構は, Zawadzki<sup>(137)</sup>によって提案され, NH<sub>3</sub> の酸化によるイミド (NH) 種の生成を起点として NH<sub>3</sub> 酸化反応が説明される. 最初に生成された NH 種は, 触媒内で形成される活性酸素種 (O) と続けて反応することでニトロシル (HNO) 種を生成する. さらに, HNO 種は NH 種と反応することで, N<sub>2</sub> 及び H<sub>2</sub>O を生成する. N<sub>2</sub>O の生成は二つの HNO 種の反応, また, NO の生成は NH 種と酸素 (O<sub>2</sub>) の反応として説明することで, 副生成物の生成が表現されている.

## 3) Hydrazine (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) mechanism

この反応機構では, 触媒内で生成する活性酸素 (O) による NH<sub>3</sub> の酸化によりアミド (NH<sub>2</sub>) 種が生成され, この NH<sub>2</sub> 種により続けてヒドラジン (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) 型の反応中間体が生成される. N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> は, 酸素 (O<sub>2</sub>) により酸化され N<sub>2</sub> 及び N<sub>2</sub>O を生成するとされる<sup>(138)(139)</sup>.

Cu 系触媒での NH<sub>3</sub> 酸化反応においては, これらの反応メカニズムの中で NO への酸化を経由する i-SCR 機構に基づいて現象を解析している例が多く, その蓋然性が広く確認されている<sup>(135)(136)</sup>. また, Cu-Chabazite 触媒内には Cu 活性点に加え Brønsted 酸点が存在し, NO<sub>x</sub> 還元反応は主に Cu 活性点で起こる一方で, 低温域及び高温域においては NO<sub>2</sub> の還元反応が Brønsted 酸点上でも起こることを, 第 2 章及び第 3 章の解析により示した. NH<sub>3</sub> 酸化反応は, NO<sub>x</sub> 浄化反応中にも起きており, これらの反応点が NH<sub>3</sub> 酸化の反応点としても機能する可能性が考えられる. そこで, これらの反応点の NH<sub>3</sub> 酸化反応への関与について解析を行った. 試験は, Cu-Chabazite 触媒 (サンプル D), Cu を含まない H-Chabazite 触媒 (サンプル E) 及び Brønsted 酸点が少ない 800 °C で 20 時間水熱処理を行った Cu-Chabazite の劣化触媒 (サンプル F) を用いて行い, これらの NH<sub>3</sub> 酸化率を比較することで各反応点の NH<sub>3</sub> 酸化への関与について検討を行った. 図 5.9(a)(b) に, Cu-Chabazite 触媒と H-Chabazite 触媒の NH<sub>3</sub> 酸化温度特性を比較した結果と, これらの触媒内に存在する活性点を NH<sub>3</sub>-TPD で解析した結果を示す. H-Chabazite 触媒では NH<sub>3</sub> は殆ど酸化されておらず, NH<sub>3</sub> の酸化には Cu 活性点が関与していることが分かる.

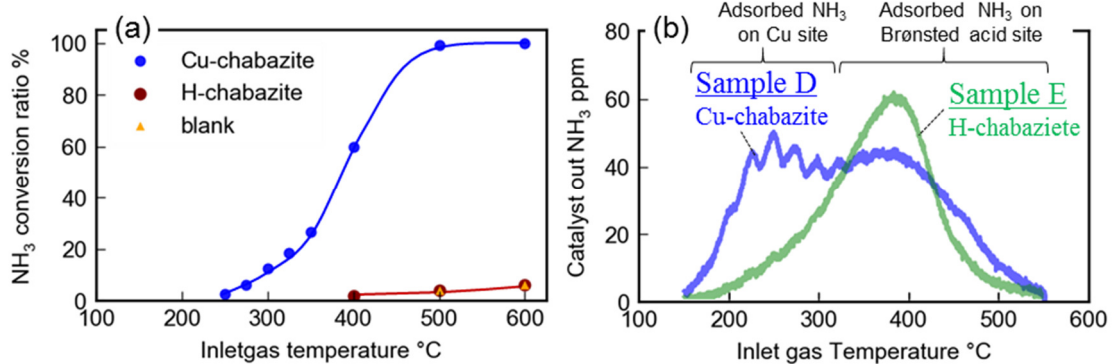


Fig. 5.9 NH<sub>3</sub> conversion versus inlet gas temperature for the Cu-Chabazite and H-Chabazite (a), NH<sub>3</sub>-TPD profiles of Cu-Chabazite and H-Chabazite catalysts

次に, Brønsted 酸点量が少ない Cu-Chabazite の劣化触媒 (サンプル F) の NH<sub>3</sub> 酸化温度特性と劣化していない Cu-Chabazite 触媒 (サンプル D) の NH<sub>3</sub> 酸化温度特性を比較したものを, 図 5.10(a) に示す. また, 図 5.10(b) に NH<sub>3</sub> 酸化反応中の副生成物である NO<sub>x</sub> の生成濃度を, 図 5.10(c) に比較触媒の反応点特性を表す NH<sub>3</sub>-TPD の結果を示す. Brønsted 酸点量が少ない劣化触媒では, NH<sub>3</sub> 酸化率が低下する一方, 副生成物の NO<sub>x</sub> が増加していることが分かる.

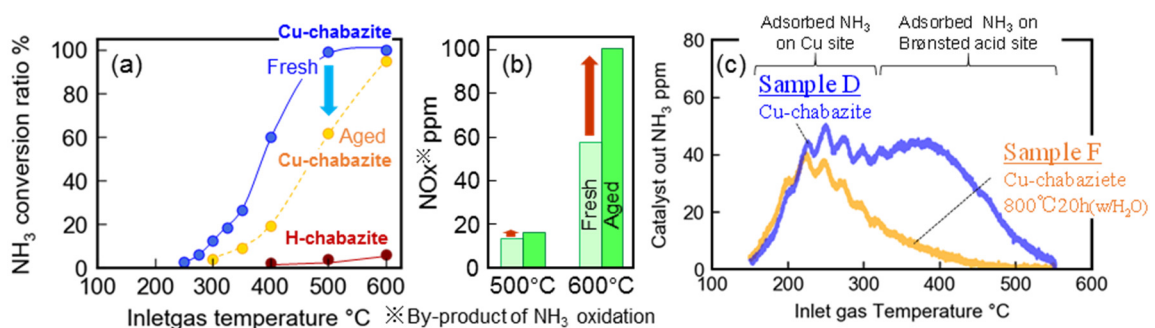


Fig. 5.10 NH<sub>3</sub> conversion ratio with respect to inlet gas temperature for the fresh and aged Cu-Chabazite (a), Comparison of nitrogen oxide formation versus inlet gas temperature between fresh and aged Cu-Chabazite catalyst (b), NH<sub>3</sub>-TPD profiles of fresh and aged Cu-Chabazite catalysts (c)

これらの結果から, Brønsted 酸点は NH<sub>3</sub> を直接酸化することは無い一方で, 副生成物の NO 生成に関与することが考えられる. Cu-Chabazite 触媒においては, これまでに温度域毎に NH<sub>3</sub> 酸化反応の見かけの活性化エネルギーが変化することが報告されている<sup>(125)</sup>. そこで, 詳細な反応解析

を行うにあたり, Cu-Chabazite 触媒 (サンプル D) の NH<sub>3</sub> 酸化特性からアレニウスプロットを用いて, (5-5) 式に基づいて算出した見かけの NH<sub>3</sub> 酸化反応速度定数  $k_{\text{oxi}}$  の温度依存性を調査した.

$$k_{\text{oxi}} = \frac{\text{reaction rate} [\text{mol} \times \text{m}^{-3} \times \text{sec}^{-1}]}{\text{NH}_3 \text{ concentration} [\text{mol} \times \text{m}^{-3}]} \quad (5-5)$$

図 5.11 にその結果を示す. 300 °C 付近を境に傾きが変化しており, 本研究にて使用した Cu-Chabazite 触媒では, 温度域により見かけの活性化エネルギーが変化していることが分かる. そのため, Cu-Chabazite 触媒においては, NH<sub>3</sub> 酸化反応は単一の活性点における反応ではなく, 異なる複数の反応活性点が関与すると共に, 温度域毎に反応経路が異なることが示唆される.

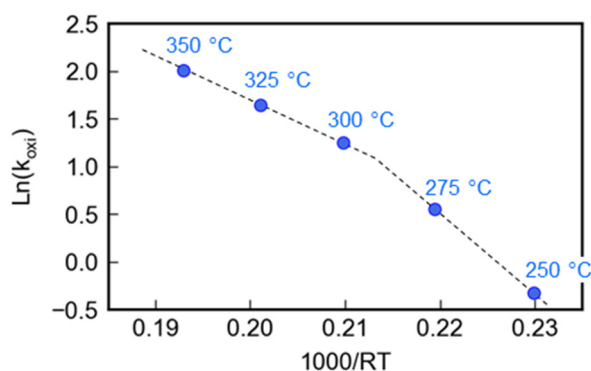


Fig. 5.11 Arrhenius plots of NH<sub>3</sub> conversion over Cu-Chabazite catalyst (Sample D)

以上の検討結果より, NH<sub>3</sub> 酸化反応に対する触媒内 Cu の影響及び Brønsted 酸点の影響について, 温度域による違いを含め次項以降にて詳細に解析を行う.



### 5.3.2 触媒内 Cu の NH<sub>3</sub> 酸化への影響解析

#### (1) Cu 酸化物の影響

Cu-Chabazite 触媒内で, Cu は主にイオン交換 Cu として存在すると考えられるが, 触媒作成時にイオン交換されなかった Cu 成分の存在や劣化等による影響で凝集したりすることで, Cu 酸化物として存在する可能性もある. また, Cu を含む酸化物系触媒は NH<sub>3</sub> 酸化触媒としても多く研究がなされている<sup>(140)(141)</sup>. そこでまず, Cu 酸化物の影響について検討した. 一般に, 金属酸化物における酸化反応は, 酸化物格子酸素が反応に関与し, 反応速度  $r_{\text{oxi}}$  を以下の (5-6) 式で表した際に酸素分圧に対し反応速度が変化せず反応次数がゼロになることが知られている.

$$r_{\text{oxi}} = k \cdot p_{\text{NH}_3}^{\alpha} \cdot p_{\text{O}_2}^{\beta} \quad (5-6)$$

ここで,  $k$  は反応速度定数,  $p_i$  は化学種  $i$  の分圧,  $\alpha$ ,  $\beta$  は反応次数である. Cu 酸化物系触媒においても, 300 °C 付近から NH<sub>3</sub> を酸化し同様に酸素分圧の反応次数がゼロになることが報告<sup>(140)</sup>されている. 本研究においても同様の手法で解析することで Cu 酸化物の影響について検討を行った. 試験は, モデルガス試験装置と触媒テストピースを用いて実施し, 酸素濃度を 0.5~10 % の間で変化させたときの NH<sub>3</sub> 酸化率の酸素分圧依存性を調査した. 図 5.12 に試験結果を示す. Cu-Chabazite 触媒における酸素分圧の反応次数は, 0.2~0.4 となり, 劣化触媒含めゼロではないことから, Cu 酸化物による NH<sub>3</sub> 酸化影響は小さいと推定される.

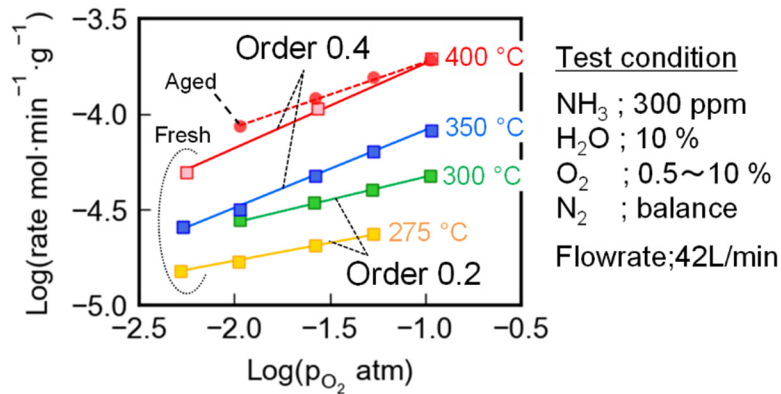


Fig. 5.12 Dependence of the NH<sub>3</sub> oxidation rate on the partial pressures of O<sub>2</sub> over Cu-Chabazite catalyst

#### (2) イオン交換 Cu の影響

次に, イオン交換 Cu の影響について検討を行った. イオン交換 Cu は NO<sub>x</sub> 浄化の主要な反応点となる一方, Cu-Chabazite 触媒では, ゼオライト骨格内におけるイオン交換部位の違いで特性

が異なることが報告されている<sup>(126)</sup>. Cu は、ゼオライト骨格内の Al 部位にイオン交換されるが、Cu-Chabazite 触媒では、図 5.13 に示すように、大きく分けてゼオライト骨格の六員環部位に存在する 2 つの Al 部位と電荷バランスの取れた Cu 種 (Z-Cu-Z) 及び、主に八員環部位に存在する 1 つの Al 部位及び OH 基とバランスした Cu 種 (Z-Cu-OH) に分けられる.

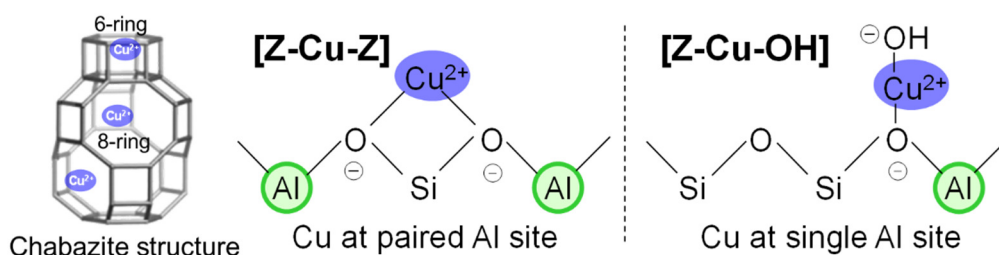


Fig. 5.13 Difference in ion-exchanged Cu sites in a Cu-Chabazite

各イオン交換 Cu 種は、低温域では主に孤立イオン Cu として存在するが、図 5.14 に示すように、温度上昇と共にその構造や配位子が変化し、Z-Cu-OH 種は、おおよそ 300 °C 付近より高温になると、その内部に酸素を取り込んだ (Z-Cu-O-Cu-Z) のような Cu 二量体を形成することが報告されている<sup>(126)(142)</sup>.

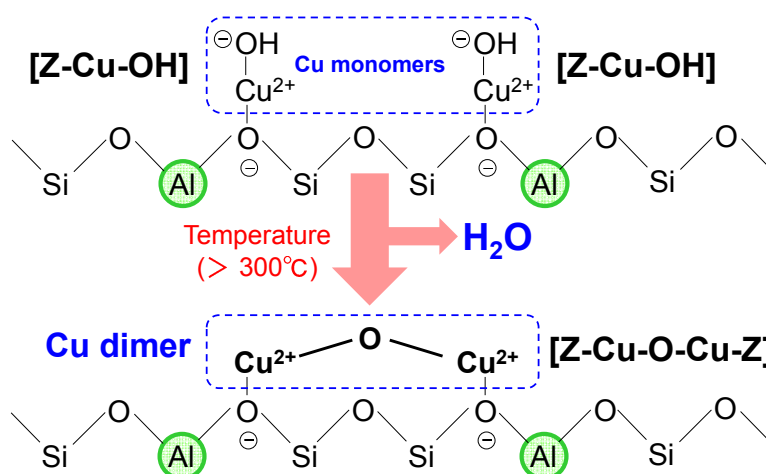


Fig. 5.14 Formation of dimetric Cu structure in a Cu-Chabazite catalyst

このような Cu 二量体はメタノール合成反応等の前駆体となることが報告<sup>(142)</sup>される一方、NH<sub>3</sub>酸化への関与も指摘されている. しかしながら、その直接的な影響を解析した研究例は少ない. そこで、Cu 二量体の NH<sub>3</sub>酸化への関与について解析を行った. Cu 二量体の形成については、Cu K 端 XAFS 分析を用いる方法<sup>(143)</sup>が報告されており、本研究でも同様の手法を用いて解析を実施した.

評価方法を図 5.15 に示す. 前処理後, He ガス流通下で狙いの温度まで放冷し, 一定温度下で O<sub>2</sub> を流通させた (Test1). その後, NH<sub>3</sub> を流通させ (Test2), Test1 及び Test2 の間繰り返し XAFS 測定を実施すると共に, 触媒出ガスを MS で同時計測し反応生成物についても解析を行った. 試験には触媒粉末を用いた.

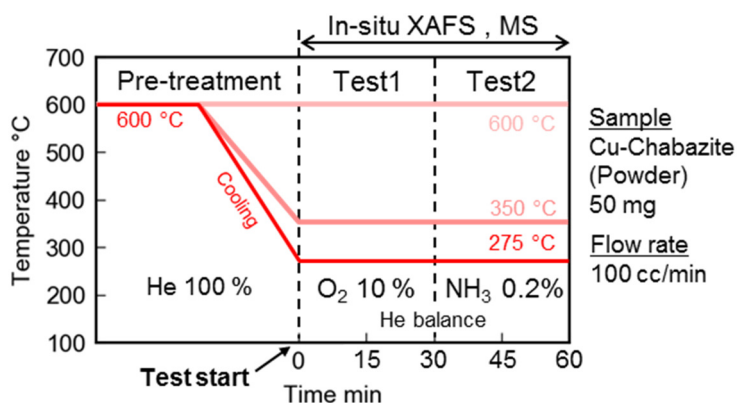


Fig. 5.15 Test procedure of analysis using in-situ XAFS and MS

図 5.16 に O<sub>2</sub> 流通 (Test1) 後の FT-EXAFS スペクトルを示す. ここで, FT-EXAFS スペクトルは, EXAFS 信号をフーリエ変換し得られる動径分布関数で, 横軸が着目元素からの原子間距離を表し, 横軸ゼロが Cu 原子の位置に対応している. 明瞭なピーク位置には近接原子が存在すると考えられ, Cu 二量体の形成時には, 第一近接ピーク以外に第二近接ピーク (Peak2) が 2~3 Å 付近に観察される<sup>(143)(144)</sup>. 本試験においても, これらの位置にピークが観察され, Cu 二量体の形成が示唆された. 一方, 第二近接ピークは温度条件で位置が異なり, 275 °C と 350 °C の条件では 2.30 Å 付近 (Peak2-1) に観察されるのに対し, 600 °C の場合には 2.55 Å 付近 (Peak2-2) に観察された. これらの結果から温度域毎に形成されやすい Cu 二量体が存在することが示唆される.

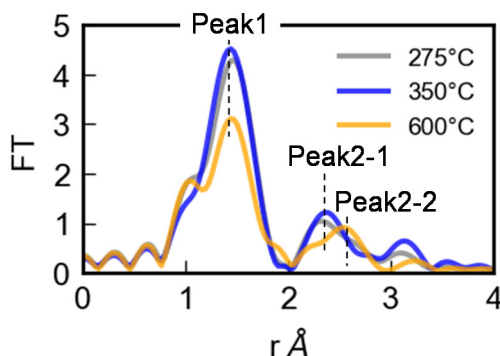


Fig. 5.16 Comparison of FT-EXAFS spectra after the Test1 for each temperature

次に, NH<sub>3</sub> 流通 (Test2) 前後に対応する試験開始 30 分後と 60 分後の FT-EXAFS スペクトルの変化を解析した. 図 5.17 は 350 °C の条件と 600 °C の条件における FT-EXAFS スペクトルの変化を比較したものを示す. 各温度条件とも Peak1, Peak2-1, Peak2-2 共に低下しており, NH<sub>3</sub> 流通により Cu 二量体が消費されたと考えられる.

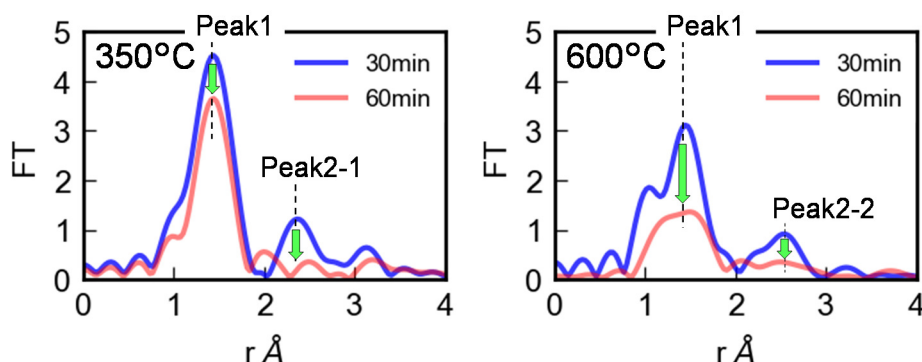


Fig. 5.17 Comparison of changes in FT-EXAFS spectra before and after the Test2 at 350 °C and 600 °C

図 5.18 は, MS で計測した質量数 28 (N<sub>2</sub>) の信号強度の時間変化と Peak2-1 及び Peak2-2 の時間変化を比較したものを示す. 30 min で NH<sub>3</sub> 流通に切り替えた際, これらのピーク値が低下すると同時に N<sub>2</sub> が生成していることが分かる. 以上の結果より, これらの Cu 二量体は共に NH<sub>3</sub> 酸化に関与していると考えられる.

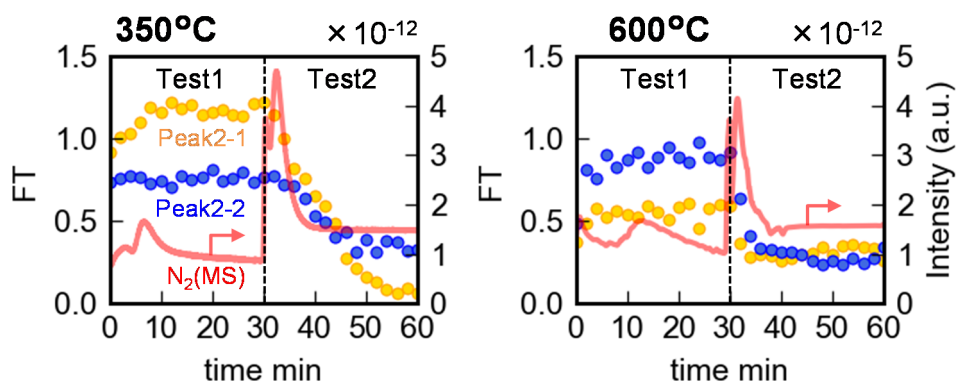


Fig. 5.18 Time-series analysis of changes in FT-EXAFS signal intensity and MS signal intensity

次に, TPD 試験前後での XAFS スペクトルの変化を解析することでこれらの Cu 二量体の温度安定性について検討した. 試験方法を図 5.19 に示す. 試験は, 275 °C 及び 600 °C で O<sub>2</sub> (10 %) 流通後に He 雰囲気にて 50 °C まで冷却し, 一定割合 (5 °C/min) で 600 °C まで上昇させる昇温脱離試験 (TPD) を実施したときの FT-EXAFS 及び XANES のスペクトル変化を解析した.

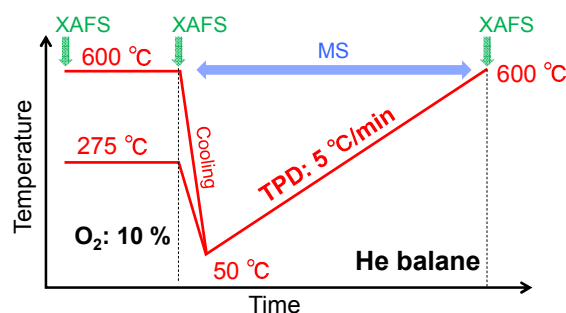
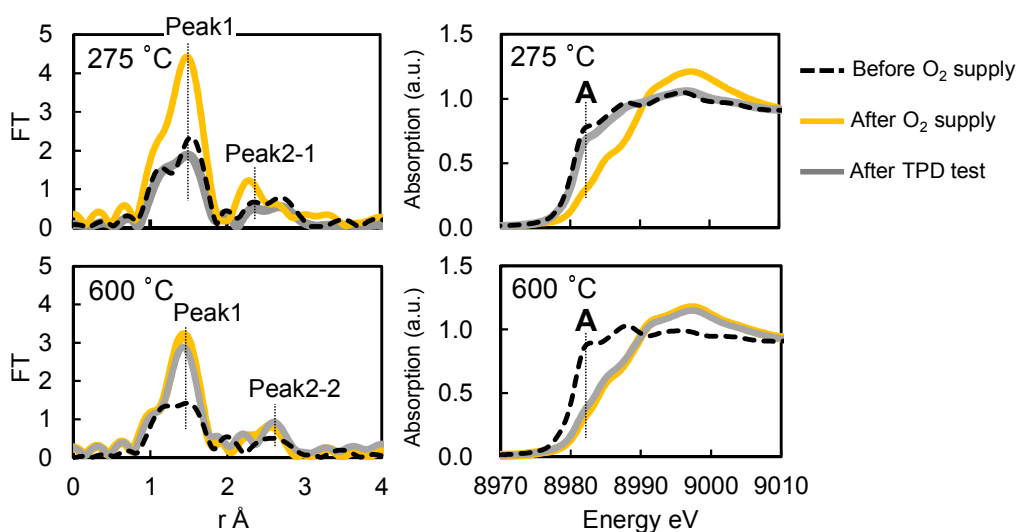


Fig. 5.19 Test procedure of analysis using in-situ XAFS and MS

試験結果を、図 5.20 に示す。ここで、XANES スペクトルは横軸に X 線エネルギーを縦軸に X 線の吸収強度をとったもので、元素の種類毎に特有な吸収端エネルギー位置の信号強度から着目原子の価数情報を得る手法である。図 5.20 中の吸収ピーク A (8983.3 eV) は、一価 Cu 由来の位置として解析に用いられており、本研究でも、このピークの強度変化から Cu 価数状態を解析した。275 °C の場合 O<sub>2</sub> 流通で上昇した FT-EXAFS の第一及び第二近接ピークが TPD 試験後には共に低下する一方、600 °C では TPD 後にも保持されていることが分かる。また、XANES スペクトルのピーク A は、275 °C の場合には O<sub>2</sub> 流通で低下し二価 Cu が増加するが、TPD 後に元の状態 (一価 Cu 側) に戻るのに対し、600 °C の場合には TPD 試験後も O<sub>2</sub> 流通後の状態が保持されている。これらの結果から中温域で形成される Peak2-1 に FT-EXAFS の第二近接ピークを示す Cu 二量体は温度上昇によりその構造が壊れ高温域まで構造を保持することが出来ないことが明らかになった。一方で、Peak2-2 に FT-EXAFS の第二近接ピークを示す Cu 二量体は 600 °C の高温でもその構造が保持できていることが分かる。

Fig. 5.20 Comparison of FT-EXAFS and XANES spectra before and after O<sub>2</sub> supply and those of the subsequent TPD test

また, 図 5.19 と同様のパターンで試験を実施した際の Cu-Chabazite 触媒からの脱離成分を MS で解析 (TPD-MS 試験) した. 結果を図 5.21(a) に示す. 275 °C で O<sub>2</sub> を流通させた後の TPD 試験においては, 温度上昇と共に O<sub>2</sub> が脱離しているに対し, 600 °C で O<sub>2</sub> を流通させた後の TPD 試験では殆ど O<sub>2</sub> が脱離してこないことが分かる. この時に観測された O<sub>2</sub> は, Cu の二量体の崩壊に伴い放出されたものと考えられる. この結果から 300 °C 付近で形成された Cu の二量体が安定的に存在できるのは 400 °C 付近までであると考えられる. また, 図 5.21(b) は図 5.19 の試験における 275 °C での O<sub>2</sub> 供給後の TPD 試験前後での XANES スペクトルの変化を示すが, TPD 試験後にピーク A の強度が一価側に戻っていることが分かる.

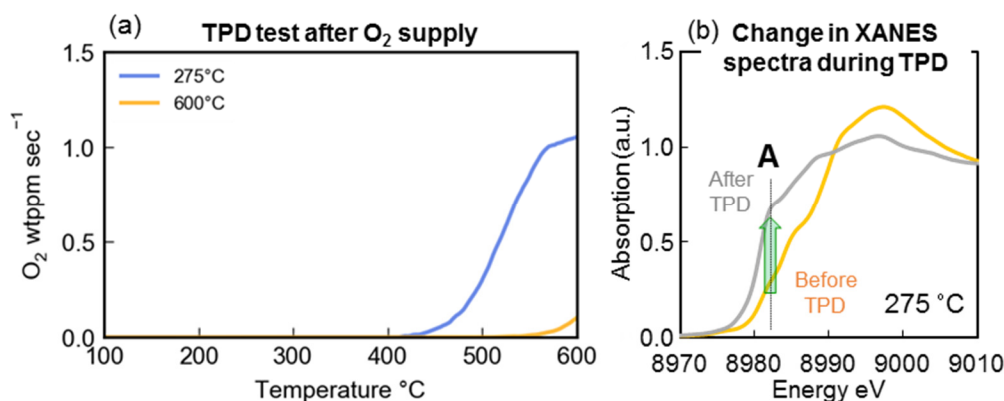


Fig. 5.21 Change in O<sub>2</sub> concentration at sample outlet position during TPD-MS analysis

この結果から, 二価として存在する Cu 二量体が, TPD 試験中に以下の (5-7) 式で分解したと考えられる. また, 中温域における Cu 二量体の生成は反応 (5-8), (5-9) により表現した. このとき, 二量体を生成する一つの Al 部位とバランスする Cu 活性点について, 一価状態を Cu<sup>+</sup> で二価状態を Cu<sup>2+</sup>-OH で表現し, 中温域で形成される Cu 二量体を, Cu<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>-Cu<sup>2+</sup> (m) で表現した.



一方で, 温度上昇に伴い反応式 (5-7) で生成した Cu<sup>+</sup> は, 実際の排出ガスを想定すると O<sub>2</sub> が存在しながら昇温すると考えられるため, 昇温中に下記の反応 (5-10) 式で再度酸化され, 高温域まで構造を保持できる Cu 二量体になると考えられる. 実際に, 図 5.20 の 600 °C で試験を実施した結果において, O<sub>2</sub> を流通させる試験の実施前後において, Cu の価数が一価から二価に変化する

ると共に、中温域とは異なる位置に第二近接ピークが現れる Cu 二量体が生成している。ここで、高温域まで構造を保持することが可能な Cu 二量体を中温域で形成される Cu 二量体と区別するために、Cu<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>-Cu<sup>2+</sup> (h) で表現した。



さらに、これらの Cu 二量体が関与する NH<sub>3</sub> 酸化反応式について考察を行った。図 5.22 に、図 5.15 に示した試験における一定温度下で O<sub>2</sub> 流通後に NH<sub>3</sub> を流通させる Test2 の前後での XANES スペクトルの変化を示す。Test2 における NH<sub>3</sub> 流通試験の終了時点では、スタート時点からピーク A の値が上昇し、NH<sub>3</sub> 流通により Cu の価数が二価から一価側に变化していることが分かる。このとき、NH<sub>3</sub> 流通に伴い、Cu 二量体が消費されていることは、図 5.17 に示した通りである。

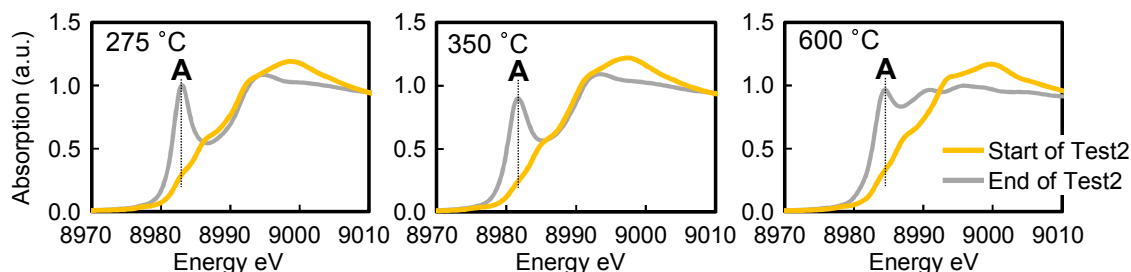
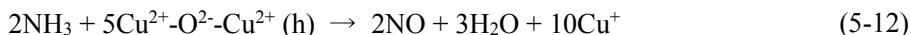
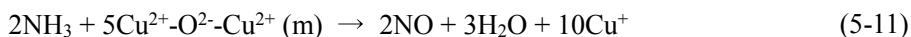


Fig. 5.22 Changes in XANES spectra before and after the reaction of Cu dimer and NH<sub>3</sub>

この結果から、Cu 二量体が NH<sub>3</sub> と反応した際に Cu の価数が二価から一価に変化したといえ、これらの関係を反応式 (5-11)、(5-12) で表現した。



以上の結果より、Peak2-1 に FT-EXAFS の第二近接ピークを示す Cu の二量体は 300 °C 付近の中温域での NH<sub>3</sub> 酸化反応に関与する一方で、温度上昇と共にその影響度が低下していくと考えられる。また、高温域での NH<sub>3</sub> 酸化には、Peak2-2 に FT-EXAFS の第二近接ピークを示す Cu の二量体が主に関与し、これにより温度域毎に NH<sub>3</sub> 酸化の活性化エネルギーが変化したものと推察される。本項での解析結果により、Cu-Chabazite 触媒における NH<sub>3</sub> の酸化には、主にイオン交換 Cu が関与することを示した。また、イオン交換 Cu は温度域毎に特性の異なる Cu の二量体を形成することで、温度域毎に異なる NH<sub>3</sub> 特性を示す可能性を示した。一方で、反応式 (5-11)、(5-12) の中で表現した Cu 二量体の構造は、中温域と高温域で異なる構造を持つと考えられ、この構造の解明にはさらなる解析が必要である。

5.3.3 Brønsted 酸点の NH<sub>3</sub> 酸化への影響解析

次に, NH<sub>3</sub> 酸化時の Brønsted 酸点の影響について解析を行った. 5.3.1 項で述べた通り, Brønsted 酸点は直接 NH<sub>3</sub> を酸化することは無いものの, NH<sub>3</sub> 酸化時の副生成物である NO の生成に関与すると考えられる. Brønsted 酸点の状態は, 赤外線を用いた分光解析により計測できることから, DRIFTS を用いた解析を行った. 試験条件と解析方法を図 5.23 に示す. 600 °C での前処理後, He 雰囲気にて狙いの温度まで冷却し NH<sub>3</sub> を流通させた. その後 NH<sub>3</sub> と O<sub>2</sub> の混合ガス組成に切り替えて, さらに反応させた. 反応中の Brønsted 酸点の状態は, その NH<sub>3</sub> 吸着状態を DRIFTS で計測することで解析し, 同時に Cu の活性点についても計測を行った. また, In-situ 計測を行うことで, 過渡的な変化を解析すると共に, 触媒出ガスを MS で同時計測することで, 反応時の生成成分と触媒内の状態変化の関係についても解析を行った.

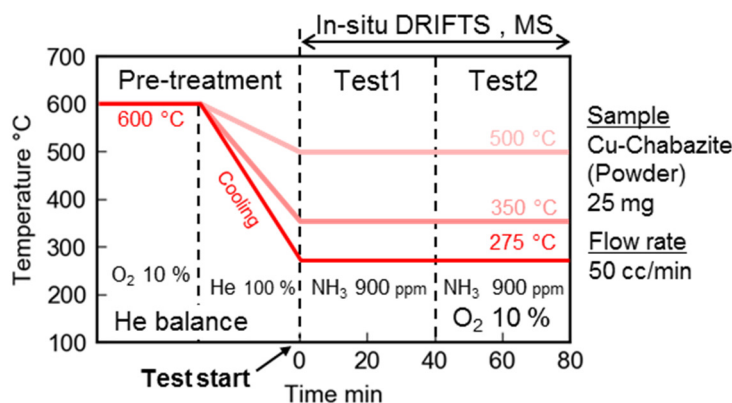


Fig. 5.23 Test procedure of analysis using in-situ DRIFTS and MS

図 5.24 に, 評価温度 275 °C 及び 500 °C で実施した試験開始時, Test1 が終了する 40 分後, Test2 の途中である 50 分後における DRIFTS スペクトルを示す. ここで縦軸は, 試験開始時の値を基準としたスペクトルの差分で示しており, ゼロより小さい場合には初期状態より吸着種或いは吸着サイトの量が減ったことを意味する. また, 各波数に対応する吸着種及び吸着サイトについては, 過去の研究<sup>(145)(146)</sup>による割り当てを参考に行い, 波数 3591 cm<sup>-1</sup> を Brønsted 酸点, 1620 cm<sup>-1</sup> を Cu への吸着 NH<sub>3</sub> に対応するとして解析を行った. また, 3400~3100 cm<sup>-1</sup> 付近に観測されるピーク帯は, 吸着 NH<sub>3</sub> による NH 伸縮振動によるものであると考えられる<sup>(145)(146)</sup>. ここでは, まず Brønsted 酸点の挙動に着目して解析を行っている. 275 °C の場合, 試験開始直後と Test1 試験の終わりである 40 分後を比較すると 3591 cm<sup>-1</sup> のピークが減少していることが分かる. これは, Brønsted 酸点への NH<sub>3</sub> 吸着による酸点の消費によるものと考えられる. また, Test2 試験中である



試験開始 50 分後には、3591 cm<sup>-1</sup> のピークは Test1 の終わりである 40 分後からほぼ変化しておらず、Brønsted 酸点上の状態には変化が無いことが分かる。一方、500 °C で実施した場合、試験開始直後と 40 分後を比較すると 3591 cm<sup>-1</sup> のピークが減少し、中温域と同様に Brønsted 酸点への NH<sub>3</sub> 吸着が起きていると考えられるが、試験開始 50 分後の Test2 試験時には 3591 cm<sup>-1</sup> のピークは元の値に戻っていることが分かる。これは、500 °C においては Brønsted 酸点に一度 NH<sub>3</sub> が吸着した後、何らかの理由で空き状態へと変化したことを示しており、流通ガス中に O<sub>2</sub> を共存させたことにより Brønsted 酸点への吸着 NH<sub>3</sub> が消費されたためだと考えられる。

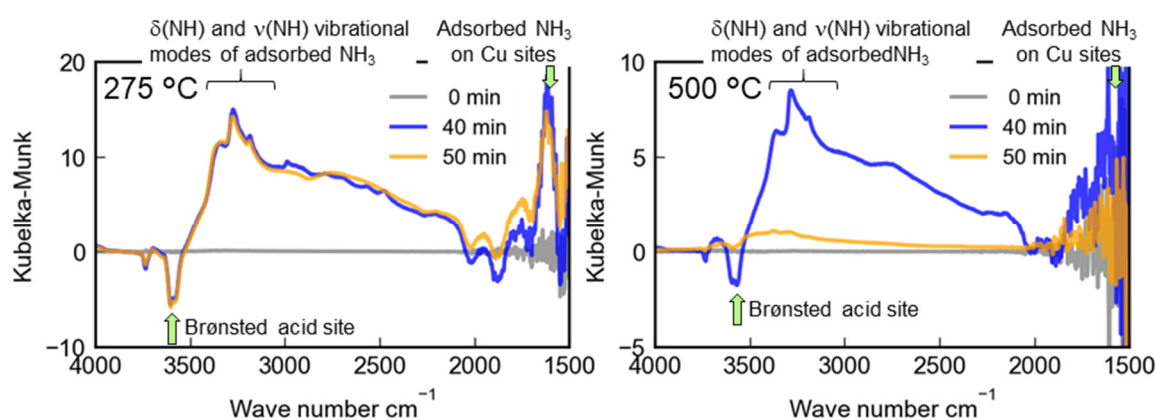


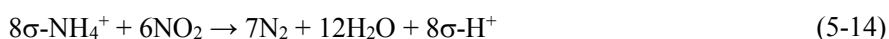
Fig. 5.24 Comparison of changes in DRIFTS spectra during the test

ここで、図 5.9 で示した H-Chabazite 触媒での NH<sub>3</sub> 酸化反応性の評価結果より、Brønsted 酸点では直接 NH<sub>3</sub> は酸化されないことから、触媒内部で起こる他の反応により消費されたものと推察される。ここで、Cu 系触媒における NH<sub>3</sub> 酸化反応メカニズムとして、その蓋然性が広く確認されている反応式(5-2)、(5-3)、(5-4)で示した i-SCR 機構に基づいて考えると、Brønsted 酸点は NH<sub>3</sub> 酸化により生成した NO の還元に関与していることが考えられる。そこで、NH<sub>3</sub> 酸化反応中の触媒内での NO 還元と Brønsted 酸点との関係について解析した。ここで、NO 還元反応は第 2 章、第 3 章における解析にて示した通り、主に Cu 活性点への吸着 NH<sub>3</sub> により起こるため、Cu への吸着 NH<sub>3</sub> の挙動も含めて DRIFTS スペクトルの変化を解析している。対応波数については前述したように、1620 cm<sup>-1</sup> を Cu への吸着 NH<sub>3</sub> に対応するとした。

図 5.25 は各波数の信号強度変化と MS で計測した N<sub>2</sub> 及び NO に対応する信号強度を時系列で解析した結果を示す。MS の結果から Test1 → Test2 への切り替え直後に、N<sub>2</sub> 及び NO が生成していることが分かる。試験中に供給したガス成分において窒素原子(N)を含むガスは NH<sub>3</sub> のみであることから、これらの成分は NH<sub>3</sub> 酸化由来で生成したと考えることが妥当であろう。また、NO は

275 °C 及び 350 °C の試験でも生成しており, Cu-Chabazite 触媒における NH<sub>3</sub> 酸化反応においては, 300 °C 付近の中温域から副生成物として NO を生成していることが分かる. すなわち, NO への酸化を経由する i-SCR 機構での NH<sub>3</sub> 酸化反応が 300 °C 付近から進んでいると推察される.

次に, Brønsted 酸点に対応する 3591 cm<sup>-1</sup> の挙動について解析すると, 275 °C 及び 350 °C の場合には, O<sub>2</sub> 共存の流通ガスに切り替わる Test1→Test2 への切り替えにより, その強度に大きな変化が無いのに対して, 500 °C の場合には大きく変化しゼロ付近の値に戻っていることから空き状態に変化していることが分かる. この結果を MS による N<sub>2</sub> 及び NO の生成と関連付けて考察すると, Brønsted 酸点に吸着した NH<sub>3</sub> が NH<sub>3</sub> 酸化反応により減少したと考えられる. ここで, 図 5.9 の結果より, Brønsted 酸点は直接 NH<sub>3</sub> を酸化する反応点にはないことから, NH<sub>3</sub> 酸化により生成した副生成物である NO の還元に関与しているものと推察される. Brønsted 酸点上では, 第 3 章の図 3.46 にて示した H-Chabazite 触媒を用いた解析結果より, NO<sub>2</sub>-SCR 反応による NO<sub>2</sub> 還元反応が起こる. また, 第 3 章の図 3.9 からは, 400 °C 以上の温度域では, Cu-Chabazite 触媒において NO 酸化により NO<sub>2</sub> が生成し, 500 °C においてはおよそ平衡 NO<sub>2</sub> 濃度程度まで酸化されることが確認されている. これらを考慮すると, 次式の (5-13), (5-14) 式で表される反応を経て, Brønsted 酸点(σ-H<sup>+</sup>)上への吸着 NH<sub>3</sub> が NH<sub>3</sub> 酸化により生成した NO を還元したのと考えられる. ここで, NO の酸化反応は, Cu を含む Cu-Chabazite 触媒にて顕著に進むことを確認しており, 反応 (5-11) は Cu 活性点上で進むことが考えられるが, その詳細反応を Cu 活性点と関連付けて表現するには, さらなる解析が必要であり, 本論文においては気相反応として表現している.



最後に, 1620 cm<sup>-1</sup> の Cu への吸着 NH<sub>3</sub> に対応する波数信号強度の挙動について解析をすると, Test1→Test2 への切り替えによる変化は, 温度上昇と共にその変化が大きくなり, 350 °C 及び 500 °C の場合には, Test2 への切り替え時の低下が確認できる. Brønsted 酸点の場合と同様に, MS の結果と関連付けて考察すると, NH<sub>3</sub> 酸化中に Cu への吸着 NH<sub>3</sub> が消費されたのと考えられる. また, 第 3 章における NO<sub>x</sub> 還元反応の解析結果より, Cu 活性点は NO 還元の主要な反応点となることから, NH<sub>3</sub> 酸化により生成した副生成物 NO の還元反応により消費されたと考えることが妥当であろう. 275 °C の場合に, 信号強度の変化が観察されないのは, 図 5.8 に示したように, NH<sub>3</sub> 酸化反応率が低いため, 吸着 NH<sub>3</sub> の消費量が少なく信号強度が変化する NH<sub>3</sub> 吸着量の変化が起こらなかったためであると推定される.

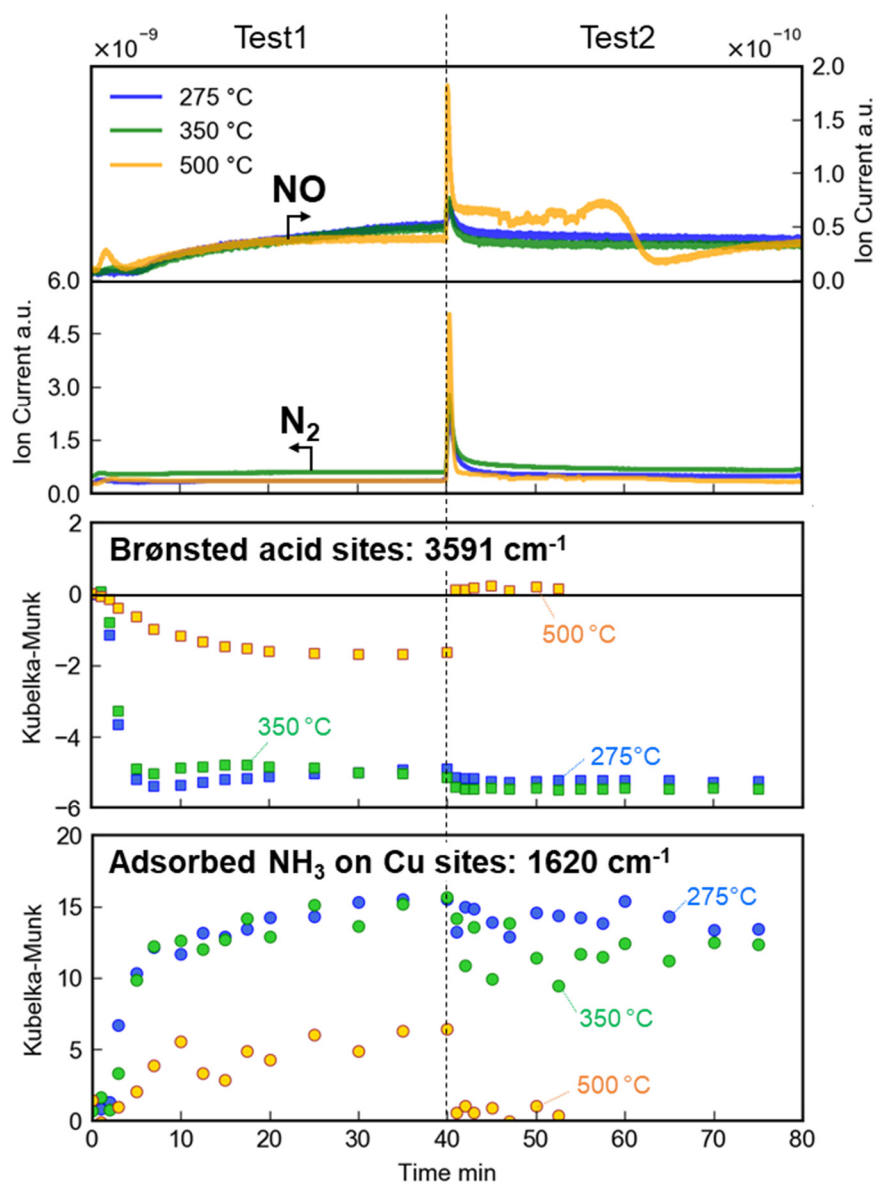


Fig. 5.25 Time-series analysis of changes in DRIFTS signal intensity and MS signal intensity

以上の結果から, Brønsted酸点は, 特に高温域にて, Cuの活性点上でのNH<sub>3</sub>酸化で生成したNOの還元に関与していることが示された.

## 5.4 まとめ

本章では、高温域での主要な副反応であり NO<sub>x</sub> 浄化性能への影響が大きい NH<sub>3</sub> 酸化反応について、Cu-Chabazite 触媒及び H-Chabazite 触媒を用いたモデルガス試験装置での反応解析を行うと共に、NH<sub>3</sub> 酸化反応中の Cu-Chabazite 触媒内の状態について、粉末触媒を用いた In-situ XAFS+MS 試験、In-situ DRIFTS+MS 試験及び O<sub>2</sub> を対象に解析した TPD-MS 試験による詳細解析を行い、以下の結論を得た。

- (1) Cu-Chabazite 触媒における主な NH<sub>3</sub> 酸化活性点は Cu に起因するが、劣化触媒を含めた解析から、一般的に NH<sub>3</sub> 酸化活性を示すとされる酸化 Cu 成分の影響は比較的小さいと考えられる。
- (2) Cu-Chabazite 触媒における主な NH<sub>3</sub> 酸化活性点は NO<sub>x</sub> 浄化反応点として機能するイオン交換 Cu の一部が、300 °C 以上の温度域で可逆的な構造変化を起こすことで形成される Cu 二量体が主に関与すると考えられる。また、Cu 二量体を形成するイオン交換 Cu 種は、一つの Al サイトとバランスする Single Al サイトであると考えられる。
- (3) Cu-Chabazite 触媒の NH<sub>3</sub> 酸化特性は、300 °C 付近を境にして見かけの活性化エネルギーが変化するが、これにはそれぞれ温度域毎に形成される特性の異なる Cu 二量体が関与する可能性が有る。
- (4) Cu-Chabazite 触媒における NH<sub>3</sub> 酸化反応では主に 500 °C 以上の高温域で副生成物としての NO 生成影響が大きくなるが、MS を用いた詳細解析から 300 °C 付近から NO への酸化を経由する i-SCR 機構よって反応が進んでいる可能性があることを実験的に示した。
- (5) Brønsted 酸点は直接 NH<sub>3</sub> を酸化しないが、主に 500 °C 以上の温度域にて NH<sub>3</sub> 酸化により生成する副生成物の NO 還元に関与する。

以上の結果より、Cu-Chabazite 触媒における NH<sub>3</sub> 酸化反応では、Cu の活性点と Brønsted 酸点の両方が反応に関与するため、これらの反応点を共に考慮する必要があると共に、その現象は NO への酸化を経由する i-SCR 機構により進んでいることを実験的に示した。また、Cu-Chabazite 触媒における NH<sub>3</sub> 酸化反応では NO<sub>x</sub> 還元反応点となるイオン交換 Cu が可逆的な変化を行うことで形成される Cu 二量体が主な反応点となることを実験的に示した。これらの NH<sub>3</sub> 酸化反応における反応の概要図及び反応スキームの一覧を、それぞれ図 5.26 及び表 5.5 に示す。

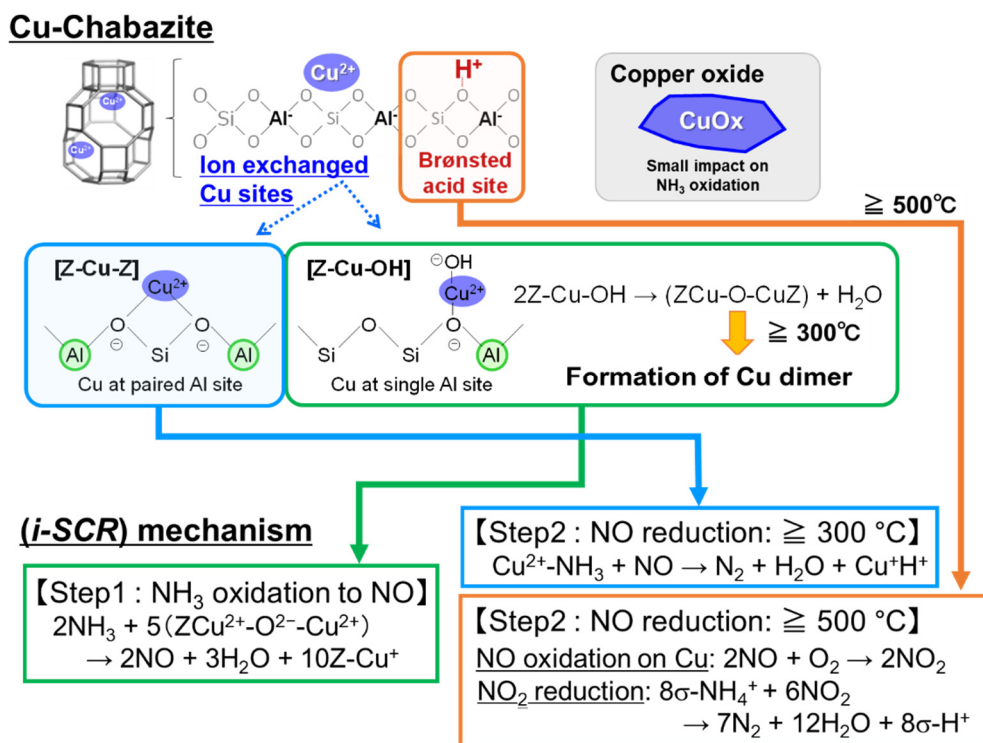

 Fig. 5.26 Estimated reaction mechanism of NH<sub>3</sub> oxidation in a Cu/Zeolite catalyst

 Table 5.5 Reaction formulas involved in NH<sub>3</sub> oxidation

Reaction sites	Reaction formula
Step1: NH <sub>3</sub> oxidation to NO (Reaction on single Al Cu sites)	$4Cu^+ + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Cu^{2+}-OH$
	$2Cu^{2+}-OH \rightarrow Cu^{2+}-O-Cu^{2+} (m) + H_2O$
	$2NH_3 + 5Cu^{2+}-O^{2-}-Cu^{2+} (m) \rightarrow 2NO + 3H_2O + 10Cu^+$
	$2Cu^{2+}-O^{2-}-Cu^{2+} (m) \rightarrow 4Cu^+ + O_2$
	$4Cu^+ + O_2 \rightarrow 2Cu^{2+}-O^{2-}-Cu^{2+} (h)$
	$2NH_3 + 5Cu^{2+}-O^{2-}-Cu^{2+} (h) \rightarrow 2NO + 3H_2O + 10Cu^+$
Step2: NO reduction $\geq 300^\circ C$ (Reaction on paired Al Cu sites)	$Cu^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Cu^{2+}-NH_3$
	$Cu^{2+}-NH_3 + NO \rightarrow N_2 + H_2O + Cu^+H^+$
	$4Cu^+H^+ + O_2 \rightarrow 4Cu^{2+} + 2H_2O$
Step2: NO reduction $\geq 500^\circ C$	$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$
	$\sigma-H^+ + NH_3 \rightleftharpoons \sigma-NH_4^+$
	$8\sigma-NH_4^+ + 6NO_2 \rightarrow 7N_2 + 12H_2O + 8\sigma-H^+$

(m): Middle temperature, (h): High temperature

## 第6章 詳細反応メカニズムを考慮した Cu ゼオライト触媒内反応のモデル化の検討

### 6.1 まえがき

前章までの検討において, Cu ゼオライト系 SCR 触媒の  $\text{NH}_3$ - $\text{NO}_x$  選択還元による  $\text{NO}_x$  浄化現象についてモデルガス実験装置での反応解析を行い, 触媒テストピースを用いたマクロスケールにて Cu 活性点のレドックスを考慮した詳細反応メカニズムを検証した. また, Cu 活性点は  $\text{NO}_x$  浄化における主要な反応点となる一方で, 低温での吸着  $\text{NH}_3$  による  $\text{NO}_x$  浄化反応や 500 °C 以上の高温においては, Brønsted 酸点も反応に関与することを示した. そのため, 低温域や高温域の厳しい反応条件での  $\text{NO}_x$  浄化が求められる RDE 規制を考慮すると, それぞれの活性点上での反応を考慮する必要があると考えられる. また, 第 5 章にて示したように,  $\text{NH}_3$  酸化反応は, 触媒内部に存在する Cu が可逆的な特性変化を起こし, それにより反応性が変化することも実験的に示した. このような特性の変化は,  $\text{NH}_3$  酸化反応以外でも起こる可能性があり  $\text{NO}_x$  還元反応に関しても影響を及ぼす可能性も指摘されている<sup>(123)(124)</sup>. そのため, 反応中の Cu 活性点の価数及び Cu 活性点への  $\text{NH}_3$  等の吸着成分の被覆状態について把握することは重要であり, 厳しい反応条件での現象を考える際には, 反応モデル上でも表現することが必要になってくると考えられる. そこで本章では, 前章までに行った各反応メカニズムの解析結果を基に, Cu ゼオライト触媒内で起こる詳細反応現象のモデル化を行った. 具体的には  $\text{NO}_x$  浄化反応に伴う Cu 活性点の酸化還元 (レドックス) 状態の変化 (一価/二価), 及び Cu 活性点とは異なる反応性を持つ Brønsted 酸点の違いを考慮し, それぞれの活性点上での  $\text{NO}_x$  浄化現象及び副反応現象について素反応スキームを用いてモデル上で表現する. 更に, 幅広い温度条件において実現象を表現可能な反応モデルの構築のために, Cu-Chabazite 触媒を用いて行われた近年の詳細な現象解析によって提案されている触媒状態の変化の機構<sup>(147)</sup>をモデルに取り込み, 触媒内部での可逆的な特性変化が  $\text{NO}_x$  浄化反応性に与える影響について検討すると共に, そのモデル化を検討した.

## 6.2 数値計算手法及びモデル反応速度定数の同定方法

### (1) 数値計算モデル

本節では, Cu ゼオライト系 SCR 触媒の NO<sub>x</sub> 浄化反応モデルの構築において用いた数値計算手法について述べる. ここで, 前章までの反応解析は, Cu-ZSM-5 触媒及び Cu-Chabazite 触媒の 2 種類の触媒を用いて実施してきたが, Cu のレドックスが関与する NO<sub>x</sub> 浄化反応メカニズムは両触媒に共通しているため, 現時点で自動車用 SCR 触媒として最も有望な Cu-Chabazite を対象とした. 具体的には, Flow through タイプの Cu-Chabazite 触媒 (サンプル D) を対象にモデル化を行い, モデルのプラットフォームには, 汎用ソフトウェアである Exothermia axisuite を用いた.

#### (a) 触媒リアクタモデル

触媒リアクタのモデリングには, 図 6.1 に示すように, ハニカム基材の 1 チャンネルを代表して計算することで, 触媒入口条件及び触媒ウォッシュコート分布を均一と仮定する One channel model を採用した. 本モデルでは一次元の質量保存, 運動量保存, エネルギー保存式を解き, 本論文でのモデル化検討においては, チャンネル流れ方向に対して 15 分割し離散化計算を行っている.

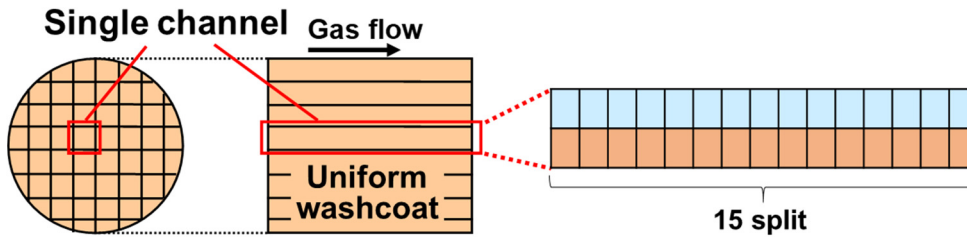


Fig. 6.1 Schematic of reactor model used in this study

チャンネル内流れは層流と仮定し, 以下の (6-1), (6-2) 式にてチャンネル内圧力:  $p$  及びチャンネル流速:  $v_g$  を算出した.

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -\frac{28.5\mu \cdot v_g}{d_h^2} \quad (6-1)$$

$$v_g = \frac{\dot{m}}{\rho_g \cdot A_{channel}} \quad (6-2)$$

次に, 化学種の保存式について示す. 本論文においては, 図 6.2 に示すように, ウォッシュコート層の厚さをゼロとし, ウォッシュコート層内での拡散物質輸送を考慮せず輸送された物質が触媒表面で直ちに反応すると仮定するゼロ次元モデルを適用した. 各化学種  $j$  に対する保存式は以下の (6-3)~(6-5) 式を用い, チャンネル内においては, チャンネル流速:  $v_g$  による対流輸送及びウォッ

シュコート層の表面にチャネル流れにより形成される境膜内でのチャネルガス相とウォッシュコート層の間での物質輸送を考慮し、準定常状態を仮定して解いた。

$$\frac{\partial(v_g y_{g,j})}{\partial z} = -k_j \left( \frac{s_F}{\varepsilon} \right) (y_{g,j} - y_{c,j}) \quad (6-3)$$

$$\dot{n}_j = R_j \quad (6-4)$$

$$\dot{n}_j = c_m \cdot k_j \cdot s_F \cdot (y_{g,j} - y_{c,j}) \quad (6-5)$$

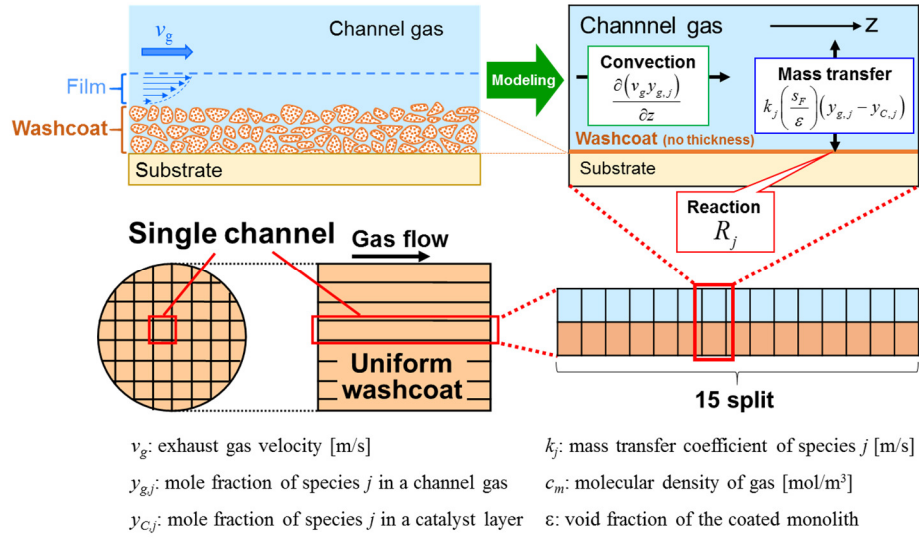


Fig. 6.2 Schematic of reactor model and species balance equations

次に、エネルギー保存式について示す。ウォッシュコート層は、前述のように厚さをゼロとしているため熱容量を持たず触媒温度  $T_c$  は基材温度  $T_s$  と同等として算出している。チャネルガス相と触媒基材に対して、以下に示す一次元のエネルギー保存式(6-6)、(6-7)を適用し、チャネル内ガス温度:  $T_g$  及び触媒温度を算出した。チャネル内では、対流輸送とチャネル流体と基材の間における熱伝達を考慮すると共に準定常近似状態を仮定して解き、触媒温度は、基材内の熱伝導を考慮して算出した。また、均一な入りガス条件を仮定しているため、(6-8)式で表されるソース項  $S$  において、チャネル間での放熱及び輻射による熱輸送は考慮せず、(6-9)式で表されるチャネルガス相との間での熱伝達による輸送:  $H_{conv}$ 、及び触媒外周部においてのみ(6-10)式で表される周囲への放熱:  $H_{conv\_amb}$  と(6-11)式で表される輻射:  $H_{rad\_amb}$  を考慮した。反応に伴う熱:  $H_{react}$  は、(6-12)式で算出した。ここで、考慮する各反応  $i$  に対するエンタルピー変化:  $\Delta H_i$  は、反応  $i$  の生成物質のエンタルピーの合計から反応物質のエンタルピーの合計を差し引くことで求め、生成系及び反応系それぞれに含まれる化学種  $j$  のエンタルピー:  $H_j$  の値は、NASA の温度多項式(6-13)から算出される定圧比熱:  $C_{p,j}$  をもとに求めている。ここで、NASA 多項式の計算に用いる各係数



の値は, JANAF の Thermochemical Table<sup>(148)(149)</sup>及びNASA 発行の値<sup>(150)</sup>を用いた. 一方で, 今回新たに考慮した化学種で, 前述の文献中<sup>(148)-(150)</sup>に特性値情報が含まれないものについては, (6-13) 式の各係数値をゼロに設定して計算を行っている. SCR 反応は反応熱が小さく関連する化学種の濃度も低いため, 反応前後のエンタルピー変化の合計は小さいとするこのような設定は, これまでの先行研究<sup>(110)(113)</sup>においても用いられており, 本論文でも同様の考え方を採用した. 図 6.3 に各部位において考慮したエネルギー輸送の関係を示す.

$$\rho_g C_{p,g} v_g \frac{\partial T_g}{\partial z} = -h \left( \frac{s_F}{\varepsilon} \right) (T_g - T_C) \quad (6-6)$$

$$\rho_s C_{p,c} \frac{\partial T_C}{\partial t} = \lambda_{c,z} \frac{\partial^2 T_C}{\partial z^2} + S \quad (6-7)$$

$$S = H_{conv} + H_{conv\_amb} + H_{rad\_amb} + H_{react} \quad (6-8)$$

$$H_{conv} = h \cdot s_F \cdot (T_g - T_C) \quad (6-9)$$

$$H_{conv\_amb} = C_{amb} \cdot h_{amb} \cdot (T_C - T_{amb}) \quad (6-10)$$

$$H_{rad\_amb} = \varepsilon_{rad} \cdot \sigma \cdot (T_C^4 - T_{amb}^4) \quad (6-11)$$

$$H_{react} = s_F \sum_i \left( \int_{-w_c}^{w_c/2} f_w R_i dw \right) \cdot \Delta H_i \quad (6-12)$$

$$\frac{C_{p,j}}{R} = a_{1,j} + a_{2,j} T_C + a_{3,j} T_C^2 + a_{4,j} T_C^3 + a_{5,j} T_C^4 \quad (6-13)$$

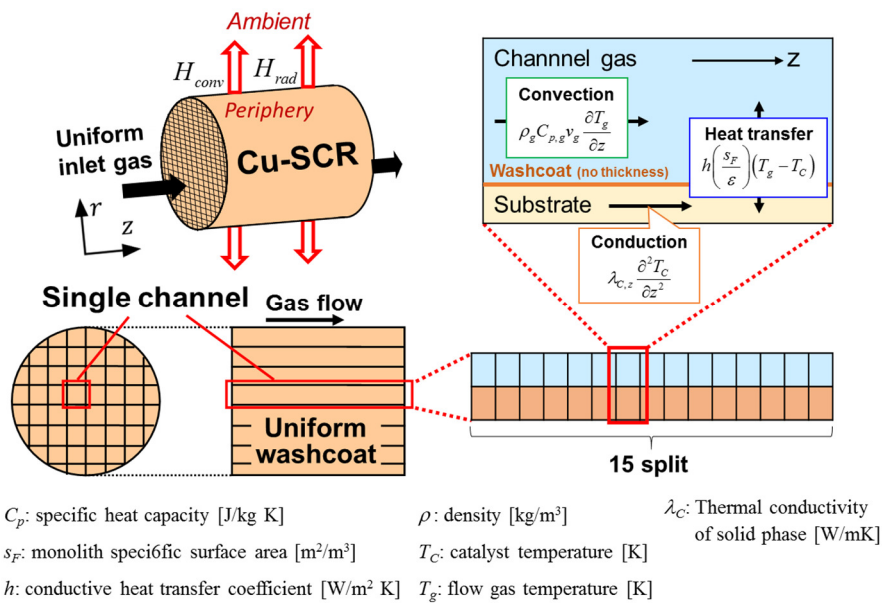


Fig. 6.3 Schematic of reactor model and energy balance equations

ここで、チャネル内ガス相とウォッシュコート層間の物質輸送及び熱輸送を考慮する際には、下記の(6-14)、(6-15)式で示されるシャーウッド数( $Sh$ )及びヌッセルト数( $Nu$ )に基づいて算出される物質輸送係数  $k_j$  及び熱伝達係数  $h$  を用いた。

$$k_j = \frac{Sh \cdot D_{mol,j}}{d_h} \quad (6-14)$$

$$h = \frac{Nu \cdot \lambda_g}{d_h} \quad (6-15)$$

以上、本研究で用いた SCR 触媒のモデリングについて説明したが、このようなモデルで触媒反応モデルを検討するアプローチは過去の研究<sup>(109)-(113)</sup>においても多く実施されており、本研究でもその手法にしたがい反応モデルの構築に用いている。各変数の詳細については、章末に記載する。

#### (b) 化学反応モデル

化学反応のモデリングは、前章までの反応解析により明らかにした反応メカニズムを基に具体化した反応スキームを用いて、各反応の反応速度を定式化することで実施する。反応速度式は、式(6-16)に示すアレニウス型の反応速度定数を用いて表現し、反応に関与する化学種のモル分率及び各反応活性点への吸着種の被覆率及び活性点密度を掛け合わせることで表現した。

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT_C}\right) \quad (6-16)$$

また、各種成分の触媒表面への吸着脱離反応を考慮する際には、Temkin-type kinetics モデルを採用した。これは  $\text{NH}_3$  吸着脱離計算モデルとして比較的広く用いられている<sup>(108)-(117)(151)</sup>モデルで、活性化エネルギーの値が触媒上の化学種被覆率によって変化すると表現される。それぞれ化学種  $i$  に対して吸着側:  $f$  と脱離側:  $b$  の反応速度定数は下記式(6-17)(6-18)で表現される。

$$k_{fi} = A_{fi} \exp\left(-\frac{E_{fi}}{RT_C}\right) \quad (6-17)$$

$$k_{bi} = A_{bi} \exp\left(-\frac{E_{bi}(1-\alpha_i\theta_i)}{RT_C}\right) \quad (6-18)$$

表 6.1～6.4 に、本論文において明確化した各活性点における反応の反応スキームの一覧を示す。表 6.1 に示す  $\text{H}_2\text{O}$  の水和脱水反応を伴う一部の反応については、本章における検討を通して明確化を行っているため、その詳細については次項にて述べる。本論文にてモデル化を検討した反応は、このうち、表 6.1 の  $\text{NH}_3$  吸着脱離反応、水和脱水反応、Cu 活性点の酸化反応、NO 還元

反応及び表 6.2 の反応であり, 反応活性点として Paired Al の Cu 活性点及び Brønsted 酸点を考慮している. 反応条件として SCR 触媒における NO<sub>x</sub> 浄化の基本となる Standard-SCR 条件について詳細反応のモデル化を検討し, 温度影響を含めて NO<sub>x</sub> 浄化のモデル化を行うため, 副反応として NH<sub>3</sub> 酸化及び NO-NO<sub>2</sub> 平衡反応の影響を含め検討している. このとき, 表 6.4 で示される Single Al の Cu 活性点については, 本論文ではモデル化を行っていないため, これらの副反応については, 表 6.5 に示す反応スキームを用いた. 各反応のモデル式の詳細については, 次節における反応モデルの検討内容と共に記載する.

Table 6.1 Summary of reactions on paired Al Cu sites

Reaction	Reaction formula
NH <sub>3</sub> adsorption/desorption	$\text{Cu}^+\text{H}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}^+\text{H}^+-\text{NH}_3$
	$\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}-\text{NH}_3$
	$\text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$
Cu sites hydration/dehydration	$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$
Cu sites oxidation < 200 °C	$4\text{Cu}^+\text{H}^+-\text{NH}_3 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$
Cu sites oxidation > 300 °C	$4\text{Cu}^+\text{H}^+ + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
NO reduction < 200 °C	$\text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^+\text{H}^+$
NO reduction > 300 °C	$\text{Cu}^{2+}-\text{NH}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^+\text{H}^+$
HNO <sub>2</sub> formation	$\text{Cu}^+\text{H}^+ + \text{NO}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+}-\text{HNO}_2$
HNO <sub>3</sub> formation	$\text{Cu}^+\text{H}^+ + \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+}-\text{HNO}_3$
Equilibrium reaction between HNO <sub>3</sub> and HNO <sub>2</sub>	$\text{Cu}^{2+}-\text{HNO}_2 + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}-\text{HNO}_3 + \text{NO}$
HNO <sub>3</sub> decomposition	$4\text{Cu}^{2+}-\text{HNO}_3 \rightarrow 4\text{Cu}^{2+} + 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
NO <sub>2</sub> reduction	$\text{Cu}^+\text{H}^+-\text{NH}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
HNO <sub>2</sub> reduction	$\text{Cu}^{2+}-\text{HNO}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (s) formation	$\text{Cu}^{2+}-\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{NH}_4\text{NO}_3 (\text{s})$
	$2(\text{Cu}^{2+}-\text{NH}_3) + 2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_4\text{NO}_3 (\text{s})$
HNO <sub>3</sub> reduction by NH <sub>3</sub>	$3\text{Cu}^{2+}-\text{HNO}_3 + 5\text{NH}_3 \rightarrow 4\text{N}_2 + 9\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cu}^{2+}$

Table 6.2 Summary of reactions on Brønsted acid sites

Reaction	Reaction formula
NH <sub>3</sub> adsorption/desorption	$\sigma\text{-H}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \sigma\text{-NH}_4^+$
NO <sub>2</sub> reduction < 200 °C	$4\text{NO}_2 + 4\sigma\text{-NH}_4^+ \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\sigma\text{-H}^+$
NO <sub>2</sub> -SCR > 300 °C	$6\text{NO}_2 + 8\sigma\text{-NH}_4^+ \rightarrow 7\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O} + 8\sigma\text{-H}^+$

Table 6.3 Summary of reactions on base sites and NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (s) decomposition

Reaction	Reaction formula
HNO <sub>2</sub> and HNO <sub>3</sub> formation	$2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\gamma \rightarrow \gamma\text{-HNO}_2 + \gamma\text{-HNO}_3$
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (s) formation	$\gamma\text{-HNO}_3 + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \gamma + \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$
HNO <sub>2</sub> reduction	$\gamma\text{-HNO}_2 + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \gamma + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (s) decomposition	$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$

Table 6.4 Summary of NH<sub>3</sub> oxidation reaction on single Al Cu sites

Reaction	Reaction formula
Oxidation of Cu sites	$4\text{Cu}^+ + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Cu}^{2+}\text{-OH}^-$
Formation of Cu dimer (Middle temperature)	$2\text{Cu}^{2+}\text{-OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Cu}^{2+}(\text{m}) + \text{H}_2\text{O}$
Cu dimer decomposition	$2\text{Cu}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Cu}^{2+}(\text{m}) \rightarrow 4\text{Cu}^+ + \text{O}_2$
Formation of Cu dimer (High temperature)	$4\text{Cu}^+ + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cu}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Cu}^{2+}(\text{h})$
NH <sub>3</sub> oxidation to NO (Middle temperature)	$2\text{NH}_3 + 5\text{Cu}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Cu}^{2+}(\text{m}) \rightarrow 2\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O} + 10\text{Cu}^+$
NH <sub>3</sub> oxidation to NO (High temperature)	$2\text{NH}_3 + 5\text{Cu}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Cu}^{2+}(\text{h}) \rightarrow 2\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O} + 10\text{Cu}^+$

Table 6.5 Summary of side reaction model schemes considered in developed models

Reaction		Reaction formula
NH <sub>3</sub> oxidation to NO	Middle temperature	$4\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{Cu}^{2+}$
	High temperature	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$
NO-NO <sub>2</sub> equilibrium	NO oxidation	$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$
	NO <sub>2</sub> decomposition	$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$

## (2) モデル同定方法

各種モデルの反応速度パラメータの同定は、Cu-Chabazite 触媒 (サンプル D) を用い、モデルガス実験装置にて実施した反応試験により行った。モデルガス試験装置での実験で求めることが困難な場合には、実験結果を表現できる反応速度パラメータを数値的に算出し、詳細な反応試験により取得された文献の値と比較することで、その妥当性について検討を行っている。モデル同定に用いた各試験は、主に、表 6.6 に一覧で示す前章までに実施した試験結果を用いており、一部モデル同定用に実施した試験については、パラメータ同定の説明と共に次項にて、その詳細を記す。

Table 6.6 Summary of validation test conditions for each reaction

Reaction		Validation test	
Cu <sup>+</sup> H <sup>+</sup> site	NH <sub>3</sub> adsorption/desorption	NH <sub>3</sub> -TPD	Chaper2
	Cu <sup>+</sup> H <sup>+</sup> oxidation	Standard-SCR	Chaper3
	Cu <sup>+</sup> H <sup>+</sup> -NH <sub>3</sub> oxidation	Standard-SCR	Chaper3
Cu <sup>2+</sup> site	NH <sub>3</sub> adsorption/desorption	NH <sub>3</sub> -TPD	Chaper2
	NO reduction	Standard-SCR	Chaper3
Brønsted acid site	NH <sub>3</sub> adsorption/desorption	NH <sub>3</sub> -TPD	Chaper2
	NO <sub>2</sub> reduction	NH <sub>3</sub> oxidation	Chaper3,5
Side reactions	NH <sub>3</sub> oxidation to NO	NH <sub>3</sub> oxidation	Chaper3,5
	NO/NO <sub>2</sub> equilibrium	NO oxidation /NO <sub>2</sub> decomposition	Chaper3

### 6.3 反応のモデル化及び効果検証

Cu-Chabazite 触媒におけるこれまでの SCR 反応モデルでは、総括反応式を用いて現象を表現し、温度特性毎に反応点を切り替えるアプローチがとられてきた<sup>(113)</sup>。一方で、Cu-Chabazite 触媒は、近年その内部現象に関する研究が進み、Cu のレドックスを伴う詳細反応メカニズムと共に、触媒内部の活性点状態変化についても言及されるようになってきている<sup>(105)-(107)</sup>。本節では、前章までに行った反応解析結果及びこれらの最新の研究知見を考慮しながら、詳細反応メカニズムを考慮した NO<sub>x</sub> 浄化現象のモデリングを行った結果について示す。モデリングは Standard-SCR 条件において行い、低温域から高温域までの幅広い温度条件での現象を表現するために、副反応として NH<sub>3</sub> 酸化反応及び NO-NO<sub>2</sub> 平衡反応も考慮して行った。

#### 6.3.1 詳細反応メカニズムを考慮した Cu ゼオライト系 SCR 触媒のモデル化

##### (1) NH<sub>3</sub> 吸着脱離のモデリング

Cu-Chabazite 触媒の NH<sub>3</sub> 吸着脱離特性は、第 2 章の図 2.8 に示した通りで、低温側で脱離する Cu に由来する NH<sub>3</sub> 吸着点と、高温側で脱離するゼオライトに由来する NH<sub>3</sub> 吸着点が存在する。また、Cu はその酸化状態の違いにより、一価 (Cu<sup>+</sup>H<sup>+</sup>) と二価 (Cu<sup>2+</sup>) の状態を取るため、Brønsted 酸点 (σ-H<sup>+</sup>) を合わせた 3 種類の NH<sub>3</sub> 吸着点を設定した。本研究では、このような複数の NH<sub>3</sub> 吸着点を表現するために、前項にて記載した Temkin-type kinetics モデルを、各活性点に対して適用することで、以下のように Cu-Chabazite 触媒の NH<sub>3</sub> 吸着脱離現象をモデル化している。各反応活性点における NH<sub>3</sub> 吸着脱離反応の反応速度式について表 6.7 に示す。

Table 6.7 Reaction formulas and rate expressions of NH<sub>3</sub> adsorption/desorption model

Site	Reaction formula	Rate expression
Cu <sup>+</sup> H <sup>+</sup>	$\text{Cu}^+\text{H}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}^+\text{H}^+\text{-NH}_3$	$r_{\text{ad1}} = k_{\text{ad1f}} y_{\text{NH}_3} \Psi_{\text{Cu}} \theta_{\text{Cu}^+\text{H}^+} - k_{\text{ad1b}} \Psi_{\text{Cu}} \theta_{\text{Cu}^+\text{H}^+\text{-NH}_3}$
Cu <sup>2+</sup>	$\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$	$r_{\text{ad2}} = k_{\text{ad2f}} y_{\text{NH}_3} \Psi_{\text{Cu}} \theta_{\text{Cu}^{2+}} - k_{\text{ad2b}} \Psi_{\text{Cu}} \theta_{\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3}$
σ-H <sup>+</sup>	$\sigma\text{-H}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \sigma\text{-NH}_4^+$	$r_{\text{ad3}} = k_{\text{ad3f}} y_{\text{NH}_3} \Psi_{\text{B}} \theta_{\text{H}^+} - k_{\text{ad3b}} \Psi_{\text{B}} \theta_{\text{NH}_4^+}$

ここで、各サイトへの NH<sub>3</sub> の被覆率を  $\theta$  で、吸着容量を  $\Psi [\text{mol}/\text{m}^2]$  でそれぞれ表し、被覆率間の関係は以下の式で定義した。ここで、化学種  $j$  のモル分率を  $y_j$  とし、Cu 活性点容量を  $\Psi_{\text{Cu}}$ 、Brønsted 酸点容量を  $\Psi_{\text{B}}$  とした。各被覆率の値は化学種  $j$  の単位面積当りのモル吸着量を  $X_j [\text{mol}/\text{m}^2]$  とし、

以下の式で計算した。また、本論文で採用したモデルでは、触媒が存在するウォッシュコート層の厚みをゼロとしているため、ウォッシュコート層においては、単位体積あたりの量ではなく、単位面積あたりの量で示している。

$$\theta_{\text{Cu}^{2+}\cdot\text{NH}_3} = \frac{X_{\text{Cu}^{2+}\cdot\text{NH}_3}}{\Psi_{\text{Cu}}} \quad (6-19)$$

$$\theta_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{X_{\text{Cu}^{2+}}}{\Psi_{\text{Cu}}} \quad (6-20)$$

$$\theta_{\text{Cu}^+\text{H}^+\cdot\text{NH}_3} = \frac{X_{\text{Cu}^+\text{H}^+\cdot\text{NH}_3}}{\Psi_{\text{Cu}}} \quad (6-21)$$

$$\theta_{\text{Cu}^+\text{H}^+} = \frac{X_{\text{Cu}^+\text{H}^+}}{\Psi_{\text{Cu}}} \quad (6-22)$$

$$\theta_{\sigma\text{-NH}_4^+} = \frac{X_{\sigma\text{-NH}_4^+}}{\Psi_{\text{B}}} \quad (6-23)$$

$$\theta_{\sigma\text{-H}^+(\text{vacant})} = \frac{X_{\sigma\text{-H}^+(\text{vacant})}}{\Psi_{\text{B}}} \quad (6-24)$$

$$\theta_{\text{Cu}^{2+}\cdot\text{NH}_3} + \theta_{\text{Cu}^+\text{H}^+\cdot\text{NH}_3} + \theta_{\text{Cu}^{2+}} + \theta_{\text{Cu}^+\text{H}^+} = 1 \quad (6-25)$$

$$\theta_{\sigma\text{-NH}_4^+} + \theta_{\sigma\text{-H}^+(\text{vacant})} = 1 \quad (6-26)$$

また、Cu 活性点及び Brønsted 酸点への各被覆率の変動は以下の式により計算した。

$$\Psi_{\text{Cu}} \frac{d\theta_j}{dt} = \sum_i c_{i,j} \cdot r_i \quad (6-27)$$

$$j = \text{Cu}^{2+}\cdot\text{NH}_3, \text{Cu}^+\text{H}^+\cdot\text{NH}_3, \text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+\text{H}^+$$

$$\Psi_{\text{B}} \frac{d\theta_j}{dt} = \sum_i c_{i,j} \cdot r_i \quad (6-28)$$

$$j = \sigma\text{-NH}_4^+, \sigma\text{-H}^+(\text{vacant})$$

Cu 活性点容量:  $\Psi_{\text{Cu}}$ , Brønsted 酸点容量:  $\Psi_{\text{B}}$  は、図 6.4(a)に示す反応試験に基づいて同定した。試験は、前処理で  $\text{O}_2$  ガスを流通させるパージ運転を実施し Cu 活性点の酸化処理を行い  $\text{Cu}^{2+}$ とした後、Brønsted 酸点での反応が起こらない低温の  $150^\circ\text{C}$ で平衡状態まで  $\text{NH}_3$ を吸着させ  $\text{NO}$ と反応をさせることで  $\text{Cu}^{2+}\cdot\text{NH}_3$ を消費させた。さらに、酸素で酸化処理を行った後、再度  $\text{NO}$ と反応させる処理を  $\text{NO}$ が反応しなくなるまで繰り返し実施した。そして、最後に触媒中に残った吸着  $\text{NH}_3$ 量を Brønsted 酸点への吸着  $\text{NH}_3$ として、各活性点容量の定量化を行った。TPD 区間での試験結果を図 6.4(b)に示す。低温側の  $\text{NH}_3$ -TPD 試験との差分吸着  $\text{NH}_3$ 量を Cu 活性点の吸着容量とし、 $\text{NO}$ と完全に反応しなくなった後に脱離してきた分を Brønsted 酸点の吸着容量として設定した。ここで、 $150^\circ\text{C}$ における吸着平衡状態の  $\text{NH}_3$ 吸着量を 100 %吸着容量とし、各サイトの吸着容量を表 6.8 のように算出した。

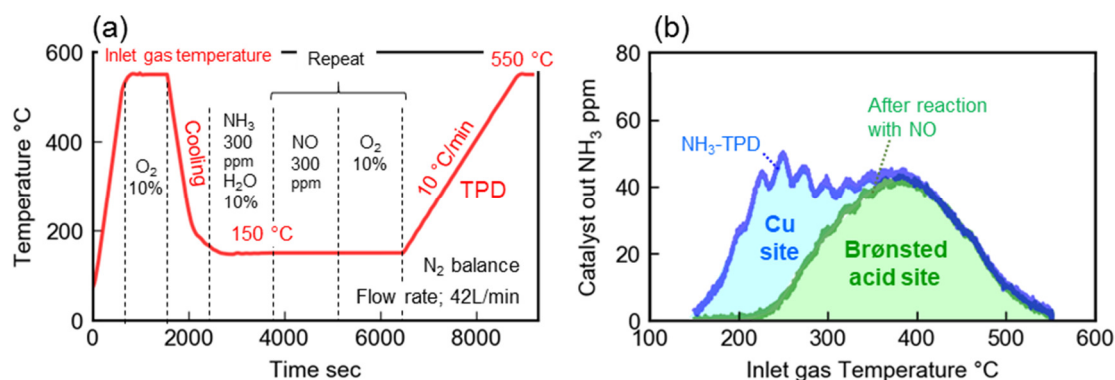


Fig. 6.4 Test procedure for determining Cu site capacity (a), Comparison of desorbed NH<sub>3</sub> during TPD test with NH<sub>3</sub>-TPD profile (b)

Table 6.8 Adsorption capacity of reaction site in Sample D (Cu-Chabazite)

Site	Adsorption capacity mol/m <sup>2</sup>
Cu site: $\Psi_{Cu}$	27
Brønsted acid site: $\Psi_B$	55

次に, NH<sub>3</sub> 吸着脱離反応の速度パラメータについて同定を行った.

一般に吸着分子の脱離速度は, 以下の式で表現できるとされている<sup>(152)</sup>.

$$-\frac{d\theta}{dt} = \nu_n \theta^n \exp\left(-\frac{E_{des}}{k_B T}\right) \quad (6-29)$$

ここで,  $\theta$ : 吸着分子の被覆率,  $n$ : 脱離の次数,  $\nu$ : 脱離の頻度因子,  $E_{des}$ : 脱離の活性化エネルギー,  $k_B$ : ボルツマン定数,  $T$ : 温度である. ここで, NH<sub>3</sub> は吸着する際に分子構造は変化しておらず, 脱離の際には, そのままの分子状態で脱離する一次の脱離現象で脱離していると考えられることから,  $n=1$  とすると, 脱離の頻度因子は以下の式で見積もることが出来る<sup>(152)</sup>.

$$\nu_{n=1} = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{F_A^*}{F_A} \quad (6-30)$$

ここで,  $h$ : プランク定数,  $F_A$ : 吸着遷移状態にある吸着物の分配関数,  $F_A^*$ : 吸着物の分配関数であり, 一般的には  $F_A^*/F_A = 1$  として計算されることが多く, 前頻度因子は凡そ  $1.0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  の値をとる. 本研究では, この値を脱離の前頻度因子とした. また, 吸着分子の脱離の活性化エネルギーについては, 一定割合で温度を上昇させる昇温脱離法による見積もり式が, Redhead により式(6-31)のように導かれている<sup>(153)</sup>.

$$E_{des} = RT_{peak} \left( \ln \frac{\nu T_{peak}}{\beta} - 3.46 \right) \quad (6-31)$$

ここで,  $R$ : 気体定数,  $T_{peak}$ : 脱離ピーク温度[K],  $\beta$ : 昇温速度[K/s]である.

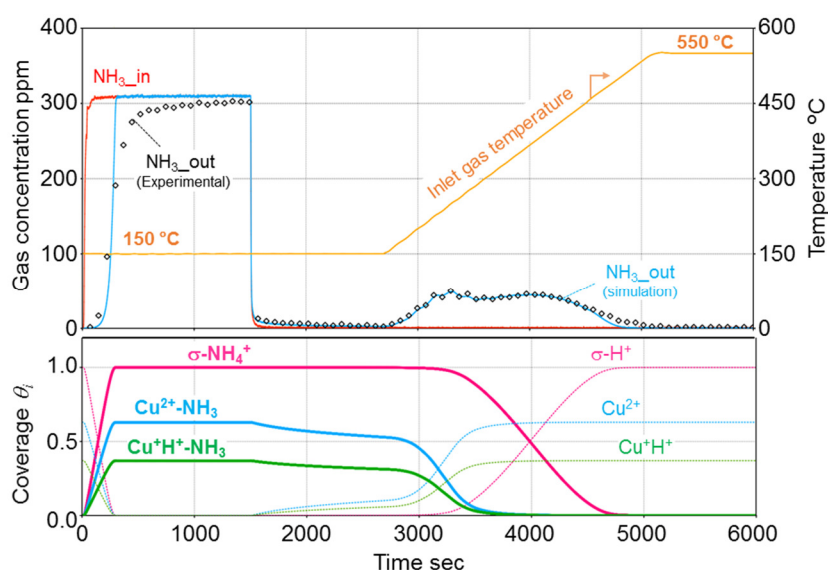


NH<sub>3</sub>-TPD 試験の実験結果(第 2 章参照)より, Cu 活性点からの NH<sub>3</sub>脱離ピーク温度, Brønsted 酸点からの NH<sub>3</sub>脱離ピーク温度をそれぞれ求め, 全頻度因子に  $1.0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  の値を用いることで式(6-31)より, 表 6.9 に示した脱離の活性化エネルギーを算出した.

Table 6.9 Rate parameters of NH<sub>3</sub> adsorption/desorption

Site	Adsorption		Desorption	
	Frequency factor $\text{s}^{-1}$	Activation Energy $\text{kJ/mol}$	Frequency factor $\text{s}^{-1}$	Activation Energy $\text{kJ/mol}$
Cu site	$1.0 \times 10^3$	0	$1.0 \times 10^{13}$	143
Brønsted acid site	$1.0 \times 10^3$	0	$1.0 \times 10^{13}$	192

これらのモデルパラメータを用いて, NH<sub>3</sub>-TPD の条件で計算した結果と実験結果を比較したものの及び算出した各活性点への吸着 NH<sub>3</sub>の被覆率を図 6.5 に示す. NH<sub>3</sub> 供給過程において, Cu の活性点及び Brønsted 酸点の被覆率が共に上昇していることが分かる. また, 各活性点の NH<sub>3</sub> 被覆率は Brønsted 酸点で 1.0, Cu 活性点は一価と二価を合わせた値で 1.0 となり全ての吸着サイトに NH<sub>3</sub> が吸着していることが表現できている. また, 昇温過程においては, Cu 活性点の被覆率が先に低下し低温側で NH<sub>3</sub> が脱離していることが分かる. 以上より, これらのパラメータを使用することで精度良く実験結果を再現できることが分かる. ここで, 吸着の活性化エネルギーは, その値をゼロとする非活性吸着モデルを適用し, 吸着の頻度因子は実測の吸着速度に合うように同定した.

Fig. 6.5 Comparison of simulation result and experimental data of NH<sub>3</sub>-TPD

## (2) 低温域での NOx 浄化反応のモデリング

Standard-SCR 条件における NOx 浄化反応のモデリングを行うにあたり, まず副反応の影響が少ない低温域でのモデリングを行った. 低温域では, 第 3 章での検討結果により, 図 6.6 に示す一価の Cu ( $\text{Cu}^+\text{H}^+$ ) 上への  $\text{NH}_3$  吸着を経由する 3 ステップの反応で NOx 還元現象を表現する. 各反応をモデル化した反応速度式を表 6.10 に示す.

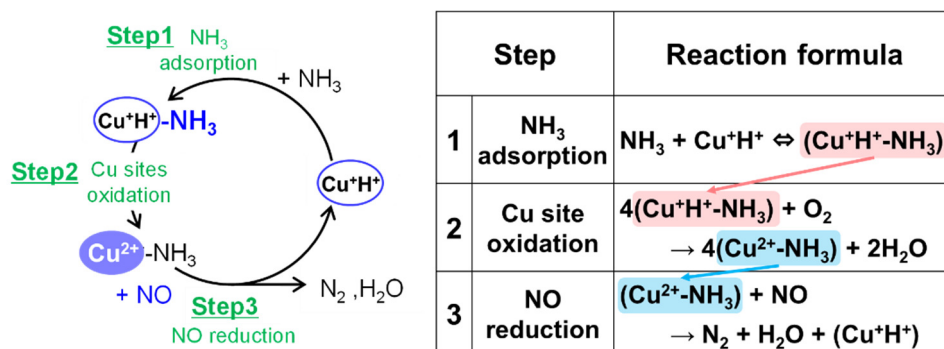


Fig. 6.6 NO reduction process at low temperature area

Table 6.10 Standard-SCR reaction formulas and rate expressions of low temperature

Descriptions	Reaction formula	Rate expression
NH <sub>3</sub> adsorption	$\text{Cu}^+\text{H}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons (\text{Cu}^+\text{H}^+-\text{NH}_3)$	$r_{\text{ad1}} = k_{\text{ad1f}} y_{\text{NH}_3} \Psi_{\text{Cu}} \theta_{\text{Cu}^+\text{H}^+} - k_{\text{ad1b}} \Psi_{\text{Cu}} \theta_{\text{Cu}^+\text{H}^+-\text{NH}_3}$
Cu site oxidation	$4(\text{Cu}^+\text{H}^+-\text{NH}_3) + \text{O}_2 \rightarrow 4(\text{Cu}^{2+}-\text{NH}_3) + 2\text{H}_2\text{O}$	$r_{\text{oxi}} = k_{\text{oxi}} \Psi_{\text{Cu}} \theta_{\text{Cu}^+\text{H}^+-\text{NH}_3} y_{\text{O}_2}$
NO reduction	$(\text{Cu}^{2+}-\text{NH}_3) + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + (\text{Cu}^+\text{H}^+)$	$r_{\text{red}} = k_{\text{red}} \Psi_{\text{Cu}} \theta_{\text{Cu}^{2+}-\text{NH}_3} y_{\text{NO}}$

反応速度の同定には, 定常 Standard-SCR 試験結果を用いた NOx 浄化挙動が定常状態で安定している状態では, 図 6.6 に示すステップの反応速度が釣り合っていると考えられ, 『実測 NOx 還元速度  $r_{\text{obs}} = \text{NO 還元速度 } r_{\text{red}} = \text{活性点酸化速度 } r_{\text{oxi}}$ 』の関係が成立する. ここで, 第 3 章における実験結果より,  $\theta_{\text{Cu}^{2+}-\text{NH}_3} \doteq 0$  で  $\theta_{\text{Cu}^+\text{H}^+-\text{NH}_3} \doteq 1$  のため, NO 還元速度  $r_{\text{red}}$  は実験的に求めることが難しい. そこで, 実測の反応速度  $r_{\text{obs}}$  から活性点酸化速度  $r_{\text{oxi}}$  を同定した. 反応速度の同定にあたり, 図 6.7 に示す実験結果から, (6-32), (6-33) 式にて算出した反応速度定数でアレニウスプロットを作成し活性化エネルギーと頻度因子を算出した.

$$r_{obs} = r_{NO_{inlet}} - r_{NO_{outlet}} \quad (6-32)$$

$$k_{obs} = \frac{r_{obs}}{y_{O_2} \cdot \Psi_{Cu} \cdot \theta_{Cu^+H^+-NH_3}} = A_{oxi} \exp\left(\frac{E_{oxi}}{RT}\right) \quad (6-33)$$

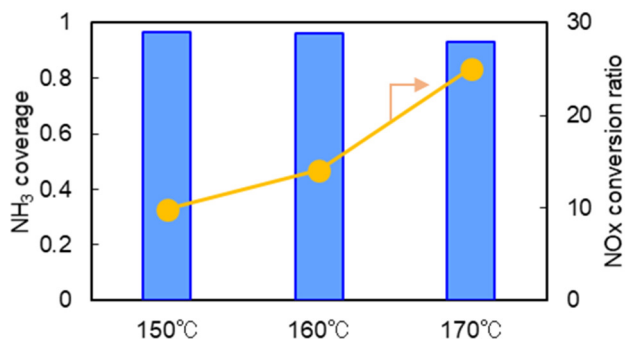


Fig. 6.7 NH<sub>3</sub> coverage and NO<sub>x</sub> conversion of Cu-Chabazite catalyst at low temperature

Table 6.11 Rate parameters of NH<sub>3</sub> adsorption/desorption

Site	Frequency factor s <sup>-1</sup>	Activation Energy kJ/mol
Cu site oxidation	1.9×10 <sup>4</sup>	55

同定した速度パラメータで低温域での NO<sub>x</sub> 浄化挙動を計算した結果を実験値と比較したものを図 6.8～6.10 に示す. ここで, 実験結果から Cu<sup>2+</sup>-NH<sub>3</sub>の被覆率は非常に小さな値であり, その生成と共に即座に NO との反応で消費されていると考えられ, 低温での NO<sub>x</sub> 浄化反応の律速段階ではないと考えられることから,  $r_{red}$  は Cu<sup>2+</sup>-NH<sub>3</sub>が生成と共に即座に反応する速度で設定した. また, このとき,  $r_{red}$  は一定値以上の値にしておけば計算の NO<sub>x</sub> 浄化挙動に変化が無いことを確認している.  $r_{red}$ の速度パラメータについては高温での NO<sub>x</sub> 浄化条件も考慮し, 本項の最後で検討している.

図 6.8 は, 150 °Cにおける Standard-SCR 条件における NO<sub>x</sub> 浄化試験及び TPD 試験の計算結果と実験値の比較と各活性点における NH<sub>3</sub> 被覆率の計算値を示す. 計算結果は, NO<sub>x</sub> 浄化及び TPD 試験中の脱離 NH<sub>3</sub>の挙動を精度良く表現できていることが分かる. また, NO<sub>x</sub> 浄化反応中において, 計算で見積もった Cu 活性点への吸着 NH<sub>3</sub>の被覆率は 1.0 に近い値であると共に酸化状態は一価となっており, 実験解析により明らかにした低温域での NO<sub>x</sub> 浄化中の NH<sub>3</sub>吸着状態及び Cu の価数を再現できていることが分かる.

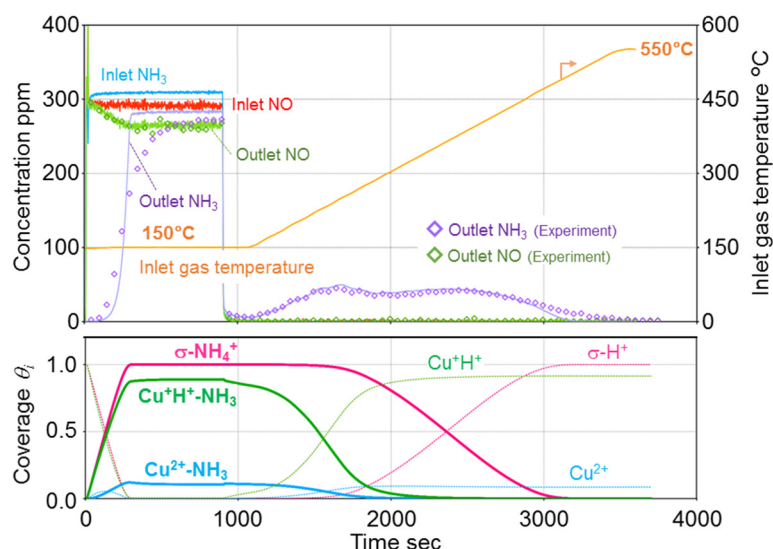


Fig. 6.8 Simulated and experimental profiles of SCR at 150 °C and the subsequent TPD test

図 6.9 は、150 °Cにおける吸着 NH<sub>3</sub>による NO 還元メカニズム検証試験(第 2 章, 図 2.28 参照)を本モデルにて計算した結果と実験値との比較を示す. NO 供給時は O<sub>2</sub> 非共存のため, 二価 Cu への吸着 NH<sub>3</sub>(Cu<sup>2+</sup>-NH<sub>3</sub>)の被覆率のみが低下し, 一価の Cu への吸着 NH<sub>3</sub>(Cu<sup>+</sup>H<sup>+</sup>-NH<sub>3</sub>)の被覆率に変化が無いことが分かる. すなわち, Cu<sup>2+</sup>-NH<sub>3</sub>のみが NO と反応することが表現されている. また, Cu<sup>2+</sup>-NH<sub>3</sub>の被覆率がゼロになると触媒入口と出口の NO 濃度が一致し, NO が還元しなくなると共に, 再度 O<sub>2</sub>を流通させると Cu<sup>+</sup>H<sup>+</sup>-NH<sub>3</sub>の被覆率が低下すると共に, Cu<sup>2+</sup>-NH<sub>3</sub>の被覆率が上昇しており, NH<sub>3</sub>吸着状態において Cu 活性点が酸化される反応が表現されている.

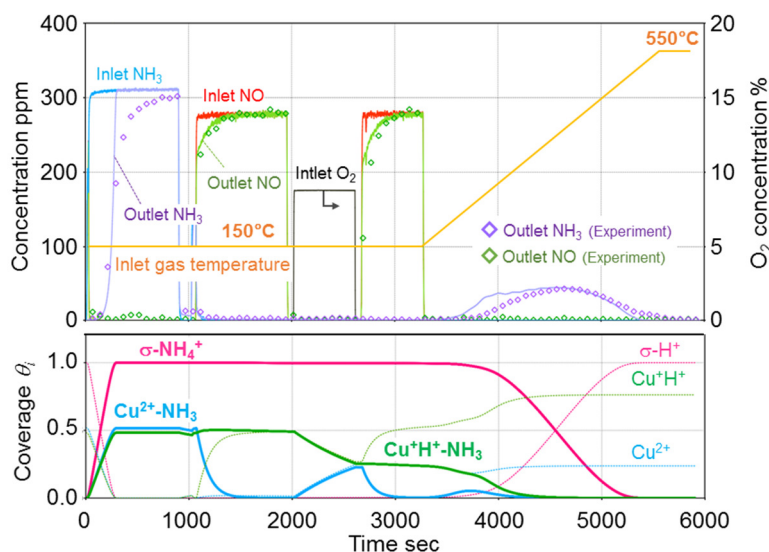

 Fig. 6.9 Simulated and experimental profiles of reaction test at 150 °C to verify the NH<sub>3</sub>-SCR mechanism based on Cu redox chemistry

図 6.10 は、150 °C～250 °Cにおける Standard-SCR 条件での NO<sub>x</sub> 浄化挙動の計算値と実験値の比較及び計算で求めた各活性点の吸着 NH<sub>3</sub> の被覆率を示す。ここで、各昇温区間では N<sub>2</sub> のみを供給している。各温度条件とも触媒出口での NO 濃度の計算値は実験値と良く一致しており、NO<sub>x</sub> 浄化性能を精度良く表現できていることが分かる。また、このとき 200 °C 以下の温度においては、Cu<sup>+</sup>H<sup>+</sup>-NH<sub>3</sub> の被覆率が比較的高いのに対し、遷移温度域にかかる 250 °C においては、Cu<sup>+</sup>H<sup>+</sup>-NH<sub>3</sub> が残存しながら、二価 Cu (Cu<sup>2+</sup>) が増加する様子が計算で表現され、遷移温度域 (200 °C～300 °C) における触媒内の NH<sub>3</sub> 吸着状態及び Cu 活性点の価数状態をモデル上で見積もることができている。

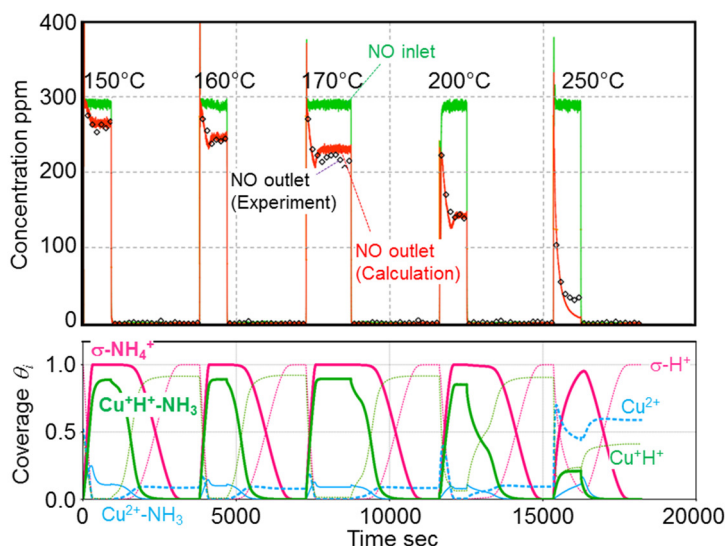


Fig. 6.10 Simulated and experimental low temperature Standard-SCR profiles

以上の結果より、構築したモデルによって低温域での Standard-SCR 条件における NO<sub>x</sub> 浄化挙動及び反応中の各活性点の NH<sub>3</sub> 吸着状態及び Cu 活性点の価数状態を見積もることができることを示した。

### (3) 中高温域での NO<sub>x</sub> 浄化のモデリング

Standard-SCR 条件における中高温域での NO<sub>x</sub> 浄化は, 第 3 章の結果より, 図 6.11 に示す二価 Cu(Cu<sup>2+</sup>) 上への NH<sub>3</sub> 吸着を経由する 3 ステップの反応で現象が表現される. これらの反応をを表 6.12 に示す反応速度式でモデル化を行った.

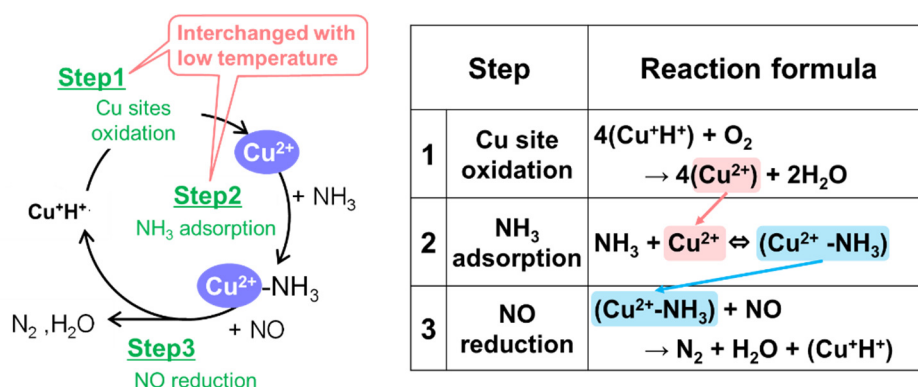


Fig. 6.11 NO reduction process at high temperature area

Table 6.12 Standard-SCR reaction formulas and rate expressions of middle to high temperature

Descriptions	Reaction formula	Rate expression
Cu site oxidation	$4\text{Cu}^+\text{H}^+ + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$r_{\text{oxi}} = k_{\text{oxi}} \Psi_{\text{Cu}} \theta_{\text{Cu}^+\text{H}^+} y_{\text{O}_2}$
NH <sub>3</sub> adsorption	$\text{NH}_3 + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons (\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3)$	$r_{\text{ad2}} = k_{\text{ad2f}} y_{\text{NH}_3} \Psi_{\text{Cu}} \theta_{\text{Cu}^{2+}} - k_{\text{ad2b}} \Psi_{\text{Cu}} \theta_{\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3}$
NO reduction	$(\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3) + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + (\text{Cu}^+\text{H}^+)$	$r_{\text{red}} = k_{\text{red}} \Psi_{\text{Cu}} \theta_{\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3} y_{\text{NO}}$

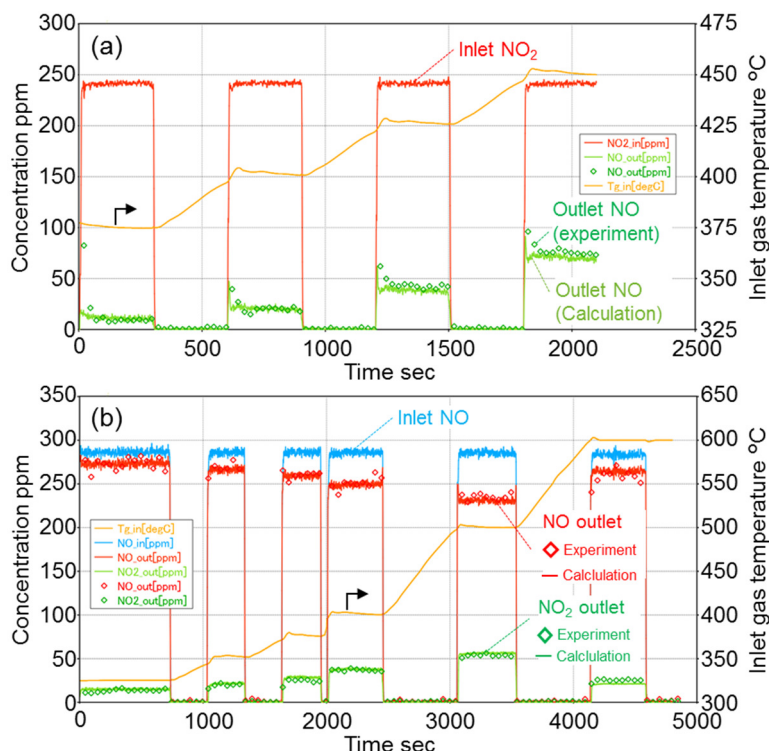
ここで, 中高温域での NO<sub>x</sub> 浄化反応時には副反応として NH<sub>3</sub> 酸化反応が起こり, NO-NO<sub>2</sub> 平衡反応による影響も考慮する必要があるため, これらの反応も同時に考慮する必要がある. そこで, まずこれらの反応のモデル化と速度パラメータの同定を実施した.

#### (a) NO-NO<sub>2</sub> 平衡反応のモデリング

NO-NO<sub>2</sub> 平衡反応には, 表 6.13 に示される従来モデルを適用した. 図 6.12 に表 6.13 に記載のモデル式にて, 第 3 章で検討した NO 酸化及び NO<sub>2</sub> 分解の実験結果でモデルを同定した結果を示す. モデルでの計算結果は, 実験結果をおおよそ再現できていることが分かる. そこで, 次に NH<sub>3</sub> 酸化についてモデリングを行った.

Table 6.13 Reaction formulas and rate expressions of low temperature NO reduction

Descriptions	Reaction formula	Rate expression
NO oxidation	$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$	$r_{\text{NO}_{\text{oxi}}} = k_{\text{NO}_{\text{oxi}}} y_{\text{NO}} y_{\text{O}_2}$
NO <sub>2</sub> decomposition	$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	$r_{\text{NO}_2_{\text{dec}}} = k_{\text{NO}_2_{\text{dec}}} y_{\text{NO}_2}$


 Fig. 6.12 Simulated and experimental NO<sub>2</sub> decomposition profiles (a), and simulated and experimental NO oxidation profiles (b)

### (b) NH<sub>3</sub>酸化反応のモデリング

Cu-Chabazite 触媒における NH<sub>3</sub> 酸化反応は、第 5 章にて示したように温度域毎に反応活性が変化する。Olsson らは、これに対し温度域毎に反応特性を変化させるモデルを導入することによってこの現象を効果的に表現できることを示している<sup>(113)</sup>。一方で、PM 再生等の運転条件での使用が想定される 500 °C 以上の高温域においては、副生成物として NO の生成を考慮する必要があるが、その影響については考慮されておらず、改良の余地があると考えられる。NH<sub>3</sub> 酸化反応中の NO 生成を表現可能な反応メカニズムとして NO への酸化を経由する The internal selective catalytic reduction (i-SCR) メカニズム(第 5 章参照)が提唱され、Cu ゼオライト触媒を含む Cu 系触媒での NH<sub>3</sub> 酸化メカニズムとして、その確からしさが様々な研究で確認されている<sup>(136)</sup>ことから、

本研究では温度域毎に反応を分けるアプローチを踏襲しながら, i-SCR メカニズムに基づいて反応のモデル化を検討した. ここで, i-SCR メカニズムは,  $\text{NH}_3$  の  $\text{NO}$  への酸化と, その生成  $\text{NO}$  の還元 of 2 つのステップを含む. 第 5 章での解析結果より, Cu-Chabazite 触媒での  $\text{NH}_3$  の酸化には  $\text{NO}_x$  浄化の反応点であるイオン交換 Cu から形成される Cu の二量体が関係していると共に,  $\text{NO}$  の還元過程においての Brønsted 酸点の関与の可能性も確認されたことから, これらの効果を考慮してモデリングを行った  $\text{NH}_3$  酸化の反応速度式を表 6.14 に示す.

 Table 6.14 Reaction formulas and rate expressions of  $\text{NH}_3$  oxidation by i-SCR mechanism

Descriptions	Reaction formula	Rate expression
$\text{NH}_3$ oxidation to NO (L)	$4\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{Cu}^{2+}$	$r_{\text{oxi1}} = k_{\text{oxi1}} \Psi_{\text{Cu}} \theta_{\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3} y_{\text{O}_2}^{0.2}$
$\text{NH}_3$ oxidation to NO (H)	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$	$r_{\text{oxi2}} = k_{\text{oxi2}} y_{\text{NH}_3} y_{\text{O}_2}^{0.4}$
NO reduction on Cu site	$\text{NH}_3 + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$	$r_{\text{ad2}} = k_{\text{ad2f}} y_{\text{NH}_3} \Psi_{\text{Cu}} \theta_{\text{Cu}^{2+}} - k_{\text{ad2b}} \Psi_{\text{Cu}} \theta_{\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3}$
	$\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^+\text{H}^+$	$r_{\text{red}} = k_{\text{red}} \Psi_{\text{Cu}} \theta_{\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3} y_{\text{NO}}$
NO reduction on Brønsted acid site (H)	$\text{NH}_3 + \sigma\text{-H}^+ \rightleftharpoons \sigma\text{-NH}_4^+$	$r_{\text{ad3}} = k_{\text{ad3f}} y_{\text{NH}_3} \Psi_{\text{B}} \theta_{\text{H}^+} - k_{\text{ad3b}} \Psi_{\text{B}} \theta_{\text{NH}_4^+}$
	$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$	$r_{\text{oxi3}} = k_{\text{oxi3f}} y_{\text{NO}} y_{\text{O}_2}$
	$8\sigma\text{-NH}_4^+ + 6\text{NO}_2 \rightarrow 7\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O} + 8\sigma\text{-H}^+$	$r_{\text{red2}} = k_{\text{red2}} y_{\text{NO}_2} \Psi_{\text{B}} \theta_{\text{NH}_4^+}$

(L: Low temperature, H: High temperature)

最初の  $\text{NO}$  への酸化ステップにおいては, Cu 二量体との関連を表現するために, Cu 上の  $\text{NH}_3$  で反応が起こる形で表現した. また, 高温側での  $\text{NO}$  への酸化については, 先行研究では高温側まで  $\text{NH}_3$  を吸着する特性を持つ  $\text{NH}_3$  吸着点で起こるとしているが, 高温域まで  $\text{NH}_3$  を保持する活性点は Brønsted 酸点であると考えられ, 第 5 章での実験解析結果より  $\text{NH}_3$  を酸化する反応点にはならないため, 実現象と異なるモデル化を行うことになる. そこで, 高温側の  $\text{NH}_3$  酸化特性を表現するために気相  $\text{NH}_3$  との反応で表現している. ここで, 実験解析結果から, 酸素濃度に対して  $\text{NH}_3$  酸化の反応次数が 0.2~0.4 で変化するという特性が得られているため, この特性も同時に反映するモデルとした. また, Brønsted 酸点では直接  $\text{NO}$  は還元されないため, その反応への関与については,  $\text{NO-NO}_2$  平衡により触媒内部で生成した  $\text{NO}_2$  が還元されるとして表現し,  $\text{NO}_2$  の還



元反応スキームは、第 3 章での反応解析に基づき、 $\text{NO}_2$ -SCR の量論比で反応するスキームで表現している。本モデルで  $\text{NH}_3$  酸化挙動を計算した結果を実験値と比較したものと及び各温度における  $\text{NO}$  への  $\text{NH}_3$  酸化反応速度の計算値を図 6.13 に示す。400 °C 未満の温度域においては、低温における  $\text{NO}$  への  $\text{NH}_3$  酸化反応 (L) の反応速度:  $r_{\text{oxi1}}$  が  $\text{NH}_3$  酸化反応速度 (H):  $r_{\text{oxi2}}$  を上回っており  $r_{\text{oxi1}}$  が支配的に働いていることが分かる。また、温度上昇と共に、 $r_{\text{oxi1}}$  は低下すると共に  $r_{\text{oxi2}}$  が増加し、高温域では  $r_{\text{oxi2}}$  が支配的に働いて  $\text{NH}_3$  を酸化することが表現できている。

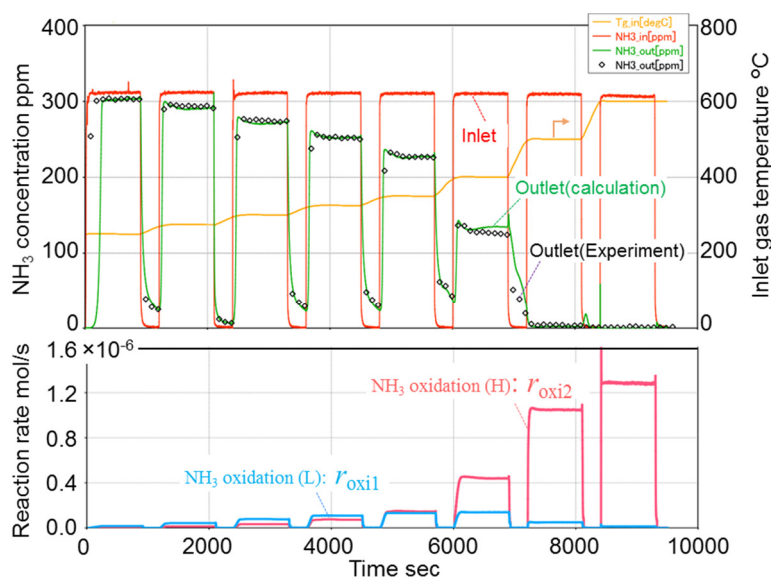


Fig. 6.13 Simulated and experimental  $\text{NH}_3$  oxidation profiles

一方で、この時点では、最初のステップで生成した  $\text{NO}$  は全て還元されると仮定して、 $\text{NH}_3$  転換率のみを同定しているため、副反応の  $\text{NO}$  については生成しない形となっている。この点に関しては、高温での  $\text{NO}_x$  浄化反応のモデルの同定検討と含めてその表現性を検討している。

### (c) 中高温での $\text{NO}$ 還元反応の同定

高温域での  $\text{NO}$  還元のモデリングは、ここまでの検討により同定した  $\text{NO}$ - $\text{NO}_2$  平衡反応及び  $\text{NH}_3$  酸化反応と合わせて計算を行うことで反応速度の同定を検討している。300 °C 以上の温度域では、Cu の反応点上では表 6.12 のスキームにて  $\text{NO}$  還元反応を表現する。ここで、300 °C 以上の温度域では Cu 上の  $\text{NH}_3$  被覆率 ( $\theta_{\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3}$ ) がゼロに近い領域で反応が起こるため、実験的に被覆率を算出し、以下の (6-34) 式で表される  $\text{NO}$  の還元速度を求めることは難しい。

$$r_{\text{red}} = k_{\text{red}} \Psi_{\text{Cu}} \theta_{\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3} y_{\text{NO}} \quad (6-34)$$

そこで、実測の  $\text{NO}$  浄化速度を表現できる  $\text{NO}$  還元反応速度を数値計算的に求め、そのアレニウスプロットを解析することで、反応の速度パラメータを算出した。図 6.14 に反応速度定数  $k_{\text{red}}$  を変

化させることで計算の反応速度  $r_{red}$  を変化させた際の 400 °C における計算での NO<sub>x</sub> 浄化挙動と実測との比較を示す. この図の場合には, 実験の NO<sub>x</sub> 挙動と一致する右側に示す反応速度定数  $k_{red} = 5.0 \times 10^6$  を 400 °C における  $r_{red}$  の反応定数としている.

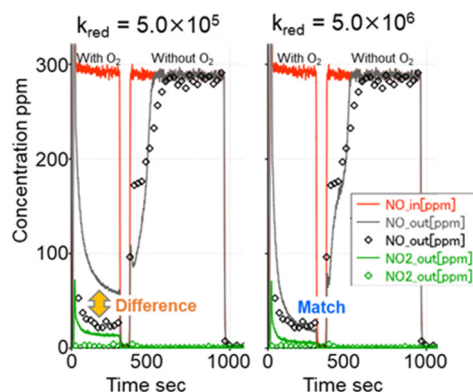


Fig. 6.14 Result of simulation study to determine reaction constant of NO reduction at 400 °C

ここで, Brønsted 酸点での反応速度パラメータは, NO-NO<sub>2</sub> 平衡反応を同定した上で, 上記試験における NO<sub>2</sub> 排出挙動が実験値と合うように同定している. 他の温度条件についても, 同様にして反応速度定数を同定し, 数値計算により求めた反応速度定数からアレニウスプロットを作成し, 速度パラメータを同定した. その結果を用いて計算した中高温域での NO<sub>x</sub> 浄化挙動を実験値と比較したものを, 図 6.15 と図 6.16 に示す.

図 6.15 は, 300 °C において Standard-SCR 条件及び O<sub>2</sub> 非共存条件において NO 浄化試験を実施し, その後 TPD 試験を実施した際の各ガス成分を触媒入口と出口で計測した実験結果と同条件で計算を行った結果の比較を示す. また, 反応時における各活性点の NH<sub>3</sub> 被覆率をモデルで計算した結果も同時に示す. Standard-SCR 条件における NO<sub>x</sub> 浄化中には, Cu 活性点は主に二価で存在すると共に Cu 活性点への NH<sub>3</sub> 被覆率もゼロに近い値となっており, NH<sub>3</sub> 被覆率は Brønsted 酸点でのみ上昇し, NO 還元反応は Cu 活性点で起きていることを表現できていることが分かる. また, O<sub>2</sub> 非共存条件に切り替えると NO 還元反応に伴って Cu の価数が二価から一価に変化し, Cu のレドックス反応を伴いながら NO 還元が行われている様子が分かる. 一方で, この試験区間では O<sub>2</sub> が存在しないため, Cu は再酸化されず二価 Cu が無くなると触媒入口と出口での NO 濃度が一致し, 実験結果と同様に NO 還元反応が進まなくなっている. 図 6.16 は, 400 °C ~ 600 °C で同様の手順で実験を行った結果と計算値の比較を示すが, 600 °C の高温域にかけて計算値は実験値と良く一致する結果を示していることが分かる. また, Cu 活性点の価数についても二価状態を表現しており, NH<sub>3</sub> 被覆率についても, Brønsted 酸点への吸着 NH<sub>3</sub> の被覆率が高温域にかけて次第に低下していく様子も計算で表現できていることを確認した.

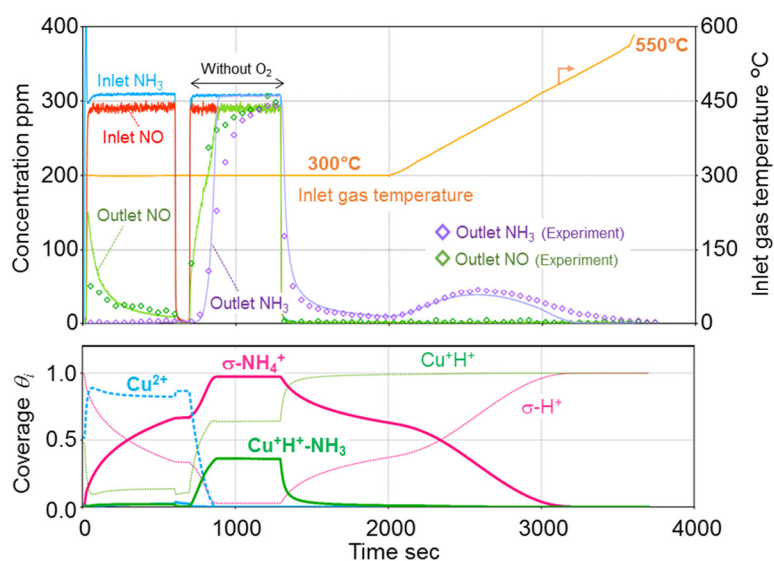


Fig. 6.15 Simulated and experimental profiles of the reactivity test of the Cu-Chabazite catalyst towards NH<sub>3</sub>-NO with and without O<sub>2</sub> at 300 °C

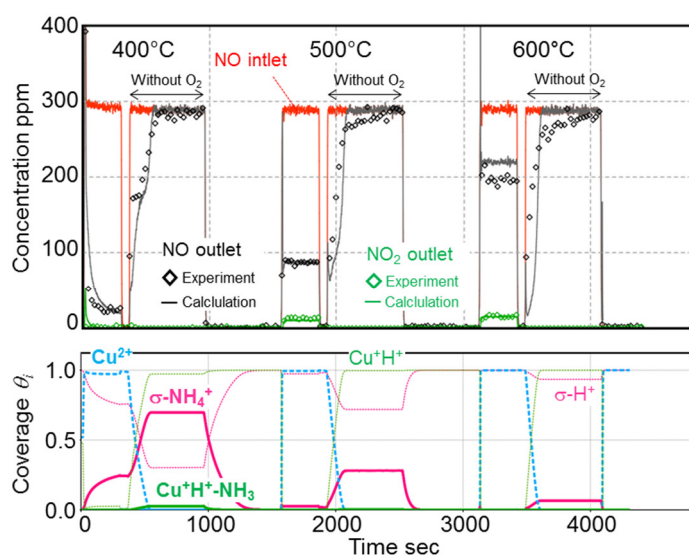


Fig. 6.16 Simulated and experimental high temperature SCR profiles of the Cu-Chabazite catalyst with and without O<sub>2</sub>

さらに、この時の NH<sub>3</sub> 酸化反応時の NO の排出挙動を同じ反応速度パラメータで計算した結果を実験値と比較したものを図 6.17 に示す。NH<sub>3</sub> 酸化反応中の副生成物である NO 排出についても精度良く表現できることが確認され、本モデルにて高温域での Standard-SCR 反応中の NO<sub>x</sub> 浄化反応及び NH<sub>3</sub> 酸化反応を共に精度良く表現できることを示した。

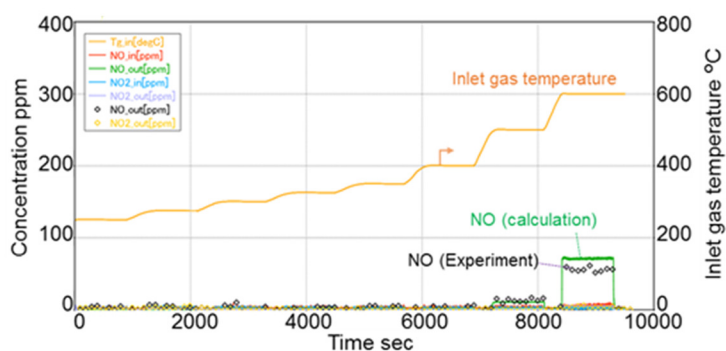


Fig. 6.17 Simulated and experimental profiles of byproduct NO formation during  $\text{NH}_3$  oxidation.

一方で、本モデルで算出した Standard-SCR 条件における  $\text{NO}_x$  浄化反応速度定数は数値的に求めたものであり、その妥当性検証が必要である。そこで、次に低温域含めてその値を算出し、詳細実験解析により求められた文献値と比較することでその妥当性について検討した。

(4) NO<sub>x</sub> 還元速度パラメータの検討

本モデルでの Cu 活性点上でのレドックスを伴う NO 還元反応の反応速度式(6-33)における反応速度定数はアレニウス型で表現しており、以下の(6-35)式で表現される。

$$k_{\text{red}} = A_{\text{red}} \exp(-E_{\text{red}}/RT) \quad (6-35)$$

中高温域にて実施した Cu 活性点での NO 還元反応の速度パラメータは、 $k_{\text{red}}$  の値を数値的に変化させることで、実験の NO<sub>x</sub> 浄化速度と一致する反応速度定数を算出し、同定した。同様に低温域での  $k_{\text{red}}$  についても実測の反応速度を表現できる最小の値で設定することで、高温域と同様に数値的に値を算出した。これらを、アレニウスプロットで整理したものを、図 6.18 に示す。モデルにより算出した値は、同一の反応にもかかわらず、活性化エネルギーの値が低温域と高温域で異なる値となった。一方で、第 3 章でも言及したように Cu-Chabazite 触媒の Standard-SCR 条件における NO 還元反応性は、温度域毎に変化する特性を持ち、低温域から中温域にかけて向上した NO 還元反応性が、温度の上昇と共に一度低下し、再度向上する特性を持つことが報告<sup>(119)(154)</sup>されている。また、これらの温度域における反応の活性化エネルギーは、触媒粉末を用い Cu イオン交換率を変化させて反応率をコントロールすることで実験的に求められている。200 °C 以下の低温域においては、およそ 40~80kJ/mol、350 °C 以上の高温域においては、130~140kJ/mol の値をとることが報告<sup>(123)(124)(117)</sup>されており、これらは Cu-Chabazite 触媒に特有な値であると考えられている。図 6.18 に示すように、本研究にて数値的に算出された活性化エネルギーはこれらの実験により求められた活性化エネルギーに比較的近い値を示しており、触媒内の現象を比較的正確に表現できていると考えられる。

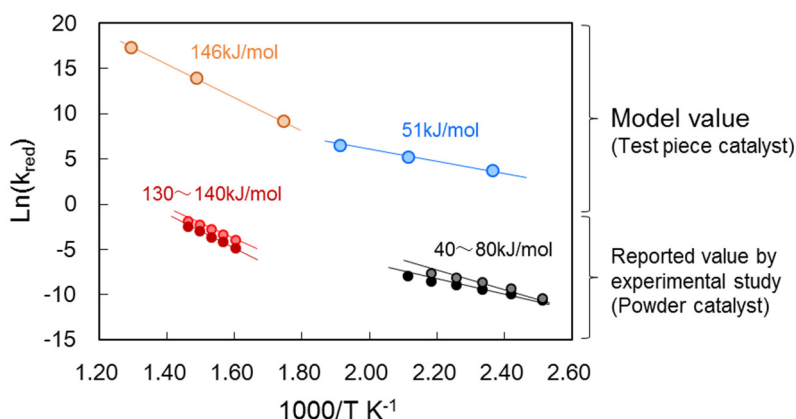


Fig. 6.18 Rate parameter of NO reduction calculated by developed model and comparison with reported value

図 6.19 に、 $\text{NH}_3$  吸着脱離反応の速度パラメータを変化させたときに数値的に求めた  $\text{NO}_x$  還元の活性化エネルギーの値と触媒粉末を用いて実施した詳細実験により求められた値を比較したものを示す。ここで、計算で求めた活性化エネルギーは  $\text{NH}_3$  吸着脱離特性の影響を受けるため、過去のモデルにおいて採用されていた  $\text{NH}_3$  脱離速度パラメータの設定範囲で算出した活性化エネルギーを示している。分子の脱離を表現する際に、理論的に求められる  $\text{NH}_3$  脱離の前頻度因子の範囲 ( $10^{12} \sim 10^{13}$ ) において、数値的に求めた活性化エネルギーは実験で求めた値とほぼ同じ値になることが分かる。以上の結果より、本モデルにより算出した活性化エネルギーは妥当な値であると考えられる。しかしながら、現状のモデルでは、一つの反応で温度域毎に速度パラメータが変化することになるため、実際の現象でモデル上考慮できていない効果が存在していると考えられる。次項では、その現象についての考察とそれに基づくモデルの改良について検討を行う。

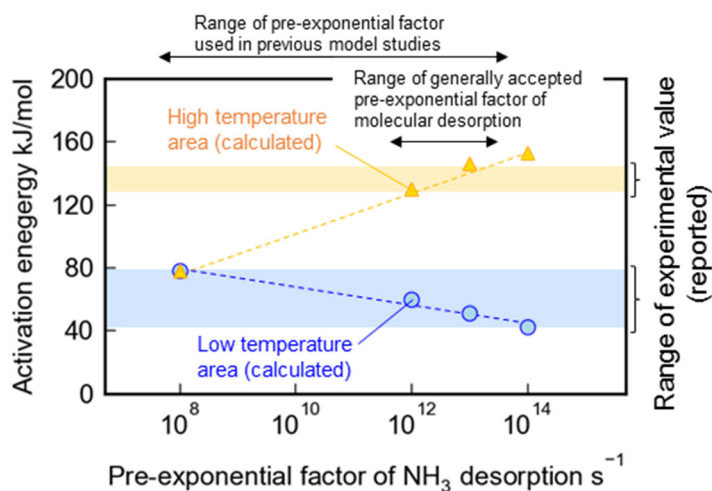
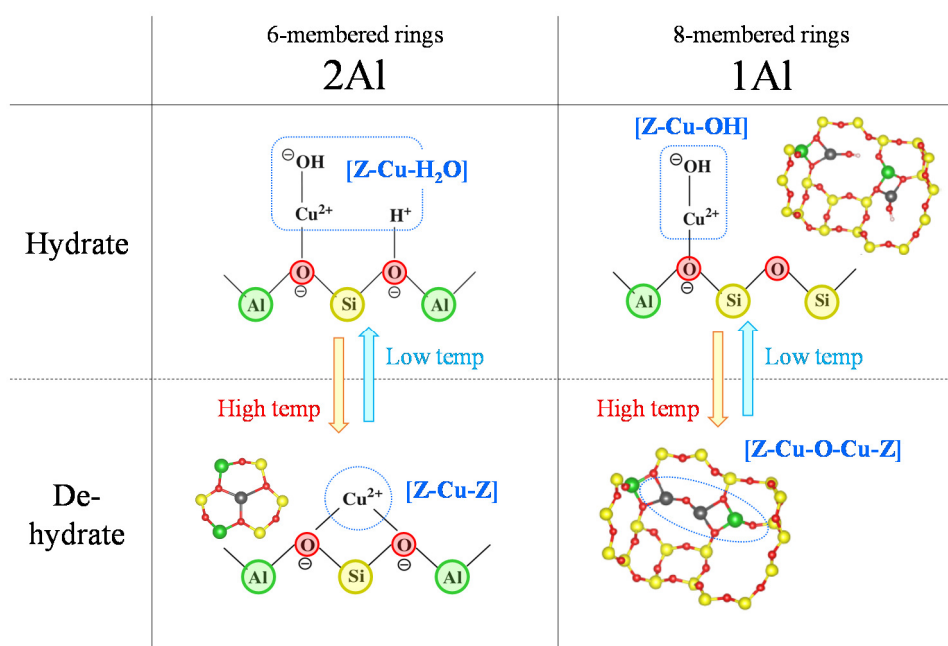


Fig. 6.19 Comparison of model rate parameters of NO reduction and experimental values reported in previous studies <sup>(126)</sup>

## 6.3.2 温度影響を考慮した反応のモデル化

## (1) 低温と高温での Cu 活性点状態変化のモデル化

前項までの検討により, Cu のレドックスを考慮する詳細な反応メカニズムをモデル上で表現することで, 温度域毎に Cu-Chabazite 触媒に特有な NO 還元反応速度パラメータを算出可能であることを示した. 一方で, 材料に特有な速度パラメータの値は温度域毎に変化する特性を持つことが報告されており, 最終的に NO を還元する化学種を  $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$  としている現状のモデルでは, その現象を表現できないことが明らかになった. 温度域毎に速度パラメータが変化する現象の背景には, Cu の活性点の状態が温度域毎に変化している可能性が考えられる. 第 5 章における  $\text{NH}_3$  酸化反応の活性点の解析では, 温度の上昇と共に, 主に八員環部位に存在する 1 つの Al 部位及び OH 基とバランスした Cu 種(Z-Cu-OH)が Cu の二量体( $\text{ZCu-O-CuZ}$ )を形成することで  $\text{NH}_3$  酸化を引き起こすメカニズムについて示したが, 触媒内に存在するゼオライト骨格の六員環部位に存在する 2 つの Al 部位と電荷バランスの取れた Cu 種(Z-Cu-Z)についても, 温度域毎に配位する  $\text{H}_2\text{O}$  の状態が変化する可能性が指摘されている<sup>(126)</sup>. 図 6.20 に変化のイメージを示す.

Fig. 6.20 Reversible hydrolysis of Cu species in a Cu-Chabazite <sup>(124)(139)</sup>

八員環部位に存在する Cu 種(Z-Cu-OH)は, 配位水の脱離と共に主に  $\text{NH}_3$  酸化反応点へと変化していくと考えられるが, 六員環部位に存在する Cu 種(Z-Cu-Z)は, 配位水を放出した後も, その構造に酸素を取り込まないと考えられることから, 温度上昇後も NO の還元活性点として機能し続



けると考えられる. 一方で,  $\text{H}_2\text{O}$  が脱離することで局所的な構造が変化することから反応に際する活性化エネルギーについては変化する可能性があり, Gao らは, このような変化が温度域毎に活性が変化する要因ではないかと指摘している<sup>(125)(126)</sup>. また, このような配位結合した水の脱離は実験的アプローチ及び密度汎関数法を用いた詳細計算により, おおよそ 300 °C 付近で脱離しきるといことも報告されている<sup>(147)</sup>. この脱離温度域は, 触媒活性の変化の温度域におおよそ一致している. そこで, 本研究ではこのような  $\text{H}_2\text{O}$  の配位現象による活性点の特性変化をモデル化することで, 温度域毎に変化する NO 還元速度パラメータを表現することを検討した. ここで, ベースとなる前節までに構築したモデルは  $\text{NO}_x$  還元反応点として機能し続けると考えられる六員環部位に存在する Cu 種(Z-Cu-Z)をモデルで表現しているため, この反応点に対する  $\text{H}_2\text{O}$  の配位を考慮することで, モデル上でその効果を表現した. 図 6.21 は,  $\text{H}_2\text{O}$  の配位を考慮した温度域毎の活性点の状態の変化を模式的に表した図を示す. ここで, 一価 Cu についての  $\text{H}_2\text{O}$  の配位については直接的にはモデル上では表現せず, モデルの複雑さを低減する目的も含めて,  $\text{Cu}^+\text{H}^+\text{-NH}_3$  が酸化される際に同時に配位するとして表現した. この反応モデルでは, 低温では,  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{NH}_3$  が配位した二価 Cu( $\text{Cu}^{2+}\text{-H}_2\text{O}\text{-NH}_3$ )により NO が還元され, 高温では,  $\text{H}_2\text{O}$  の配位しない二価 Cu( $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$ )により還元されるとし, 反応に関わる化学種を変化させることで活性化エネルギーの変化を表現する.

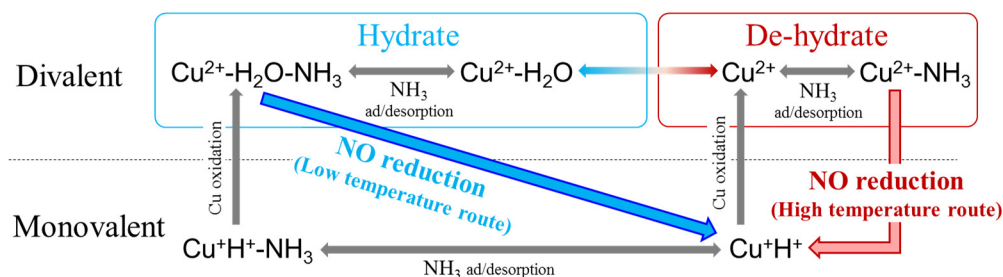


Fig. 6.21 Schematic of modeling of reversible hydrolysis of Cu species and NO reduction route

これらの関係をベースとなる Cu のレドックスを考慮したモデルに組み込むことで, 温度域毎に変化する触媒内の活性点状態の変化を考慮した反応モデルを構築した.



## (2) 詳細反応メカニズムを考慮した Cu ゼオライト触媒内反応モデル

改良モデルにおいては, Cu 活性点が温度域毎に水和脱水反応を起こす現象を表現するため, 以下の反応式で表現する反応を追加した.



水和脱水反応は,  $\text{H}_2\text{O}$  分子が Cu 活性点に対し配位結合した状態で化学吸着した状態であると考えられることから, その現象について  $\text{NH}_3$  と同様に, Temkin-type kinetics モデルでその現象を表現した. 図 6.22 は,  $\text{Cu}^{2+}$  への  $\text{H}_2\text{O}$  の水和脱水現象をモデル上で表現し,  $\text{H}_2\text{O}$  共存ガス雰囲気において, 一定割合で上昇させた際の挙動を計算した結果を示す. Cu-Chabazite 触媒への  $\text{H}_2\text{O}$  の脱離温度は, 本研究で用いた実験装置においては測定が難しく正確な値を取得できなかったため, 実験結果及び文献にて報告されている特性に合わせて, 水和水が  $200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$  にかけて脱離仕切る特性で設定している. 低温域では, ほぼ全ての  $\text{Cu}^{2+}$  に  $\text{H}_2\text{O}$  が水和し, 高温域では水和水が無くなり,  $\text{Cu}^{2+}$  のみとなる特性を反映できていることが分かる.

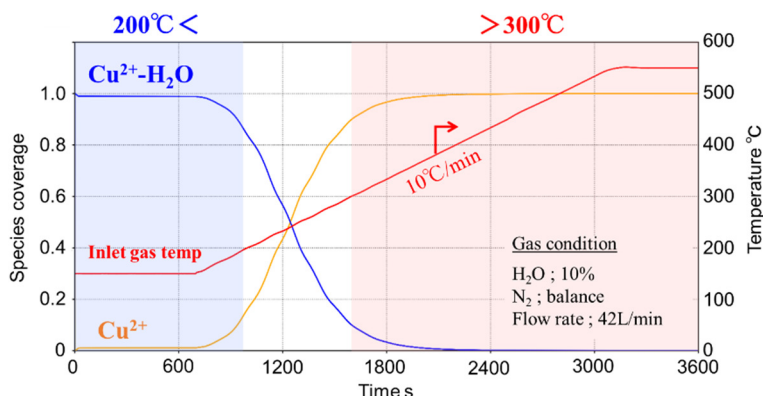
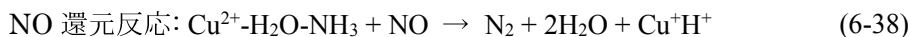
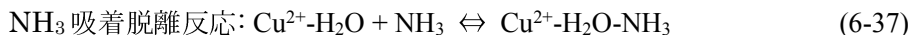
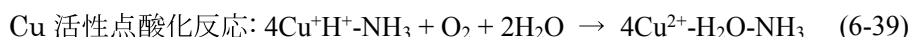


Fig. 6.22 Simulation result of reversible hydrolysis of Cu species

この特性を反映した上で, 下記に記す反応モデルの改良を行った. 図 6.21 に示す水和状態の化学種が関係する反応として, 前項で構築したベースのモデルに対して, 以下の反応を追加する.



また, 低温側での一価 Cu の酸化は, 水和状態の下での反応と考え以下のスキームに変更する.



そして, 各サイトにおける吸着種間の関係に,  $\text{H}_2\text{O}$  が配位した状態での化学種被覆率 ( $\theta_{\text{Cu}^{2+}\text{-H}_2\text{O}}$ ,  $\theta_{\text{Cu}^{2+}\text{-H}_2\text{O-NH}_3}$ ) を追加し, これらの関係を以下の関係式で関連付けた.

$$\theta_{\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3} = \frac{X_{\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3}}{\Psi_{\text{Cu}}} \quad (6-40)$$

$$\theta_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{X_{\text{Cu}^{2+}}}{\Psi_{\text{Cu}}} \quad (6-41)$$

$$\theta_{\text{Cu}^+\text{H}^+\text{-NH}_3} = \frac{X_{\text{Cu}^+\text{H}^+\text{-NH}_3}}{\Psi_{\text{Cu}}} \quad (6-42)$$

$$\theta_{\text{Cu}^+\text{H}^+} = \frac{X_{\text{Cu}^+\text{H}^+}}{\Psi_{\text{Cu}}} \quad (6-43)$$

$$\theta_{\text{Cu}^{2+}\text{-H}_2\text{O}\text{-NH}_3} = \frac{X_{\text{Cu}^{2+}\text{-H}_2\text{O}\text{-NH}_3}}{\Psi_{\text{Cu}}} \quad (6-44)$$

$$\theta_{\text{Cu}^{2+}\text{-H}_2\text{O}} = \frac{X_{\text{Cu}^{2+}\text{-H}_2\text{O}}}{\Psi_{\text{Cu}}} \quad (6-45)$$

$$\theta_{\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3} + \theta_{\text{Cu}^+\text{H}^+\text{-NH}_3} + \theta_{\text{Cu}^{2+}} + \theta_{\text{Cu}^+\text{H}^+} + \theta_{\text{Cu}^{2+}\text{-H}_2\text{O}} + \theta_{\text{Cu}^{2+}\text{-H}_2\text{O}\text{-NH}_3} = 1 \quad (6-46)$$

また, Cu 活性点への各被覆率の変動は以下の式(6-47)により計算した.

$$\Psi_{\text{Cu}} \frac{d\theta_j}{dt} = \sum_i^m c_{i,j} \cdot r_i \quad (6-47)$$

$j = \text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3, \text{Cu}^+\text{H}^+\text{-NH}_3, \text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+\text{H}^+, \text{Cu}^{2+}\text{-H}_2\text{O}, \text{Cu}^{2+}\text{-H}_2\text{O}\text{-NH}_3$

ここで, Brønsted 酸点で起こる反応については, ベースのモデルをそのまま使用している.

これらの関係を考慮した反応スキーム及び反応速度式の一覧を表 6.15 に示す.

Table 6.15 Reaction formulas and rate expressions finalized in developed model

No.	Reaction formula	Rate expression
R1	$\text{Cu}^+\text{H}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}^+\text{H}^+\text{-NH}_3$	$r_1 = k_{1f} y_{\text{NH}_3} \Psi_{\text{Cu}} \theta_{\text{Cu}^+\text{H}^+} - k_{1b} \Psi_{\text{Cu}} \theta_{\text{Cu}^+\text{H}^+\text{-NH}_3}$
R2	$4\text{Cu}^+\text{H}^+ + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$r_2 = k_2 \Psi_{\text{Cu}} \theta_{\text{Cu}^+\text{H}^+} y_{\text{O}_2}$
R3	$4\text{Cu}^+\text{H}^+\text{-NH}_3 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Cu}^{2+}\text{-H}_2\text{O}\text{-NH}_3$	$r_3 = k_3 \Psi_{\text{Cu}} \theta_{\text{Cu}^+\text{H}^+\text{-NH}_3} y_{\text{O}_2}$
R4	$\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$	$r_4 = k_{4f} y_{\text{NH}_3} \Psi_{\text{Cu}} \theta_{\text{Cu}^{2+}} - k_{4b} \Psi_{\text{Cu}} \theta_{\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3}$
R5	$\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^+\text{H}^+$	$r_5 = k_5 \Psi_{\text{Cu}} \theta_{\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3} y_{\text{NO}}$
R6	$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$	$r_6 = k_{6f} y_{\text{H}_2\text{O}} \Psi_{\text{Cu}} \theta_{\text{Cu}^{2+}} - k_{6b} \Psi_{\text{Cu}} \theta_{\text{Cu}^{2+}\text{-H}_2\text{O}}$
R7	$\text{Cu}^{2+}\text{-H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}\text{-H}_2\text{O}\text{-NH}_3$	$r_7 = k_{7f} y_{\text{NH}_3} \Psi_{\text{Cu}} \theta_{\text{Cu}^{2+}\text{-H}_2\text{O}} - k_{7b} \Psi_{\text{Cu}} \theta_{\text{Cu}^{2+}\text{-H}_2\text{O}\text{-NH}_3}$
R8	$\text{Cu}^{2+}\text{-H}_2\text{O}\text{-NH}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^+\text{H}^+$	$r_8 = k_8 \Psi_{\text{Cu}} \theta_{\text{Cu}^{2+}\text{-H}_2\text{O}\text{-NH}_3} y_{\text{NO}}$
R9	$\sigma\text{-H}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \sigma\text{-NH}_4^+$	$r_9 = k_{9f} y_{\text{NH}_3} \Psi_{\text{B}} \theta_{\text{H}^+} - k_{9b} \Psi_{\text{B}} \theta_{\text{NH}_4^+}$
R10	$6\text{NO}_2 + 8\sigma\text{-NH}_4^+ \rightarrow 7\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O} + 8\sigma\text{-H}^+$	$r_{10} = k_{10} y_{\text{NO}_2} \Psi_{\text{B}} \theta_{\text{NH}_4^+}$
R11	$4\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{Cu}^{2+}$	$r_{11} = k_{11} \Psi_{\text{Cu}} \theta_{\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3} y_{\text{O}_2}^{0.2}$
R12	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$	$r_{12} = k_{12} y_{\text{NH}_3} y_{\text{O}_2}^{0.4}$
R13	$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$	$r_{13} = k_{13} y_{\text{NO}} y_{\text{O}_2}$
R14	$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	$r_{14} = k_{14} y_{\text{NO}_2}$

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT_c}\right) \quad (i=2,3,5,8,10,11,12,13,14) \quad , \quad k_{fi} = A_{fi} \exp\left(-\frac{E_{fi}}{RT_c}\right) \quad , \quad k_{bi} = A_{bi} \exp\left(-\frac{E_{bi}(1-\alpha_i\theta_i)}{RT_c}\right) \quad (i=1,4,6,7,9)$$

また, これらの反応に用いた速度パラメータの一覧を, 表 6.16 に示す.

Table 6.16 Rate parameters finalized in developed model

No.	Forward reaction			Backward reaction		
	A	E: kJ/mol	$\alpha$	A	E: kJ/mol	$\alpha$
R1	$1.0 \times 10^3$	0.0	-	$1.0 \times 10^{13}$	143.0	0.05
R2	$1.9 \times 10^4$	55.0	-	-	-	-
R3	$1.9 \times 10^5$	55.0	-	-	-	-
R4	$1.0 \times 10^3$	0.0	-	$1.0 \times 10^{13}$	143.0	0.05
R5	$1.3 \times 10^{17}$	139.0	-	-	-	-
R6	$1.0 \times 10^3$	0.0	-	$1.0 \times 10^{13}$	110.0	0.05
R7	$1.0 \times 10^3$	0.0	-	$1.0 \times 10^{13}$	143.0	0.05
R8	$2.7 \times 10^9$	61.0	-	-	-	-
R9	$1.0 \times 10^3$	0.0	-	$1.0 \times 10^{13}$	192.0	0.16
R10	$2.9 \times 10^{16}$	169.0	-	-	-	-
R11	$1.0 \times 10^8$	120.0	-	-	-	-
R12	$7.0 \times 10^9$	95.0	-	-	-	-
R13	$4.5 \times 10^6$	48.5	-	-	-	-
R14	$8.6 \times 10^{11}$	133.0	-	-	-	-

### 6.3.3 構築反応モデルの検証

最後に、構築したモデルの検証を行った。検証は、Cu 活性点の酸化状態、 $\text{NH}_3$  吸着状態及び水和脱水状態の違いについて行い、温度による影響及び  $\text{NO}_x$  浄化中の状態の表現性についても検討すると共に、Brønsted 酸点上と Cu 活性点上の反応性の違いについても検証を行った。検証条件には、各活性点への  $\text{NH}_3$  の吸着脱離及び Cu 活性点の水和脱水を伴う  $\text{NH}_3$ -TPD 試験、低温域での  $\text{NO}_x$  浄化として 150 °C での  $\text{NO}_x$  浄化と TPD 試験、中高温域での  $\text{NO}_x$  浄化として 300 °C での  $\text{NO}_x$  浄化及び TPD 試験を選定して実施した。

図 6.23 に、 $\text{NH}_3$ -TPD 試験条件で計算を行った際の触媒出口側での  $\text{NH}_3$  濃度の挙動及び計算で算出した各活性点の状態違いと被覆率  $\theta$  の時間変化を示す。150 °C での  $\text{NH}_3$  吸着時には、Cu 活性点及び Brønsted 酸点ともに  $\text{NH}_3$  が吸着し被覆率が 1.0 付近になっていることが分かる。また、Cu 活性点は 200 °C 未満の低温では水和状態となるが、水和した状態で  $\text{NH}_3$  を吸着する状態をモデルで表現できていることも分かる。また、温度上昇に伴い水が脱離し  $\text{Cu}^{2+}\text{-H}_2\text{O-NH}_3$  の被覆率が低下すると共に、 $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$  の被覆率が上昇し、さらに温度が上昇すると Cu 活性点への吸着  $\text{NH}_3$  が脱離し、空きサイト状態の  $\text{Cu}^{2+}$  へと変化していることも分かる。この際、 $\text{NO}_x$  浄化反応は起きていないため、Cu 活性点の価数状態に変化は起きていない。また、さらに温度が上昇すると Brønsted 酸点からも吸着  $\text{NH}_3$  が脱離する挙動を再現している。

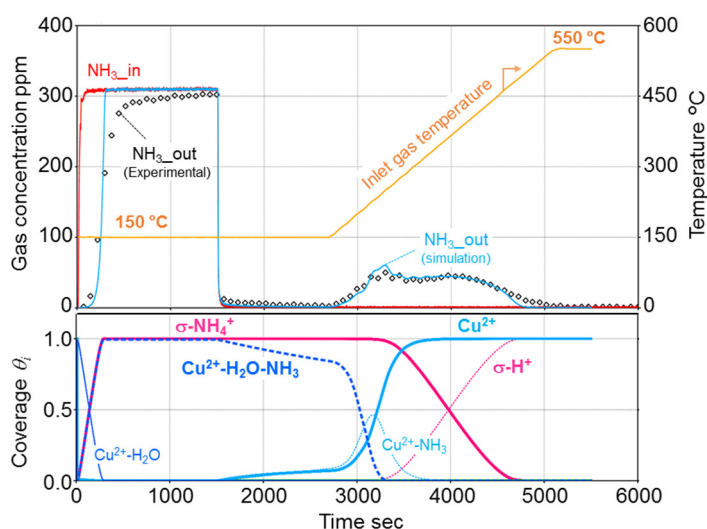


Fig. 6.23 Simulated and experimental profiles showing the changes in the concentration of gas components and states of Cu sites and Brønsted acid sites during  $\text{NH}_3$ -TPD test

次に、低温域での NO<sub>x</sub> 浄化として 150 °C での Standard-SCR 条件における NO<sub>x</sub> 浄化及びその後の TPD 試験について計算を行った結果と実験結果の比較について、図 6.24 に示す。NO<sub>x</sub> 浄化中の Cu 活性点は主に一価状態で存在すると共に NH<sub>3</sub> の被覆率が 1 付近で反応が進んでいることが分かる。また、温度上昇区間においては Cu 活性点から先に吸着 NH<sub>3</sub> が脱離し、その後 Brønsted 酸点からも吸着 NH<sub>3</sub> が脱離する挙動を再現している。また、酸化ガス成分が存在しない状態で温度上昇していることから、TPD 試験中に Cu 活性点の価数に変化が無いことが分かる。

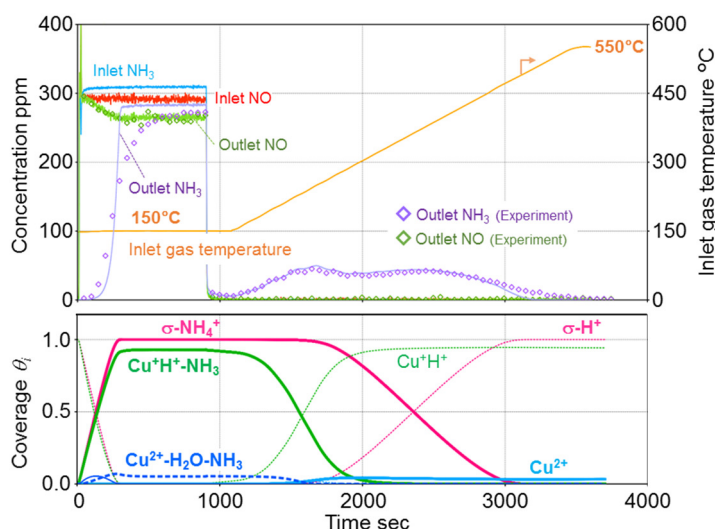


Fig. 6.24 Simulated and experimental profiles showing the changes in the concentration of gas components and states of Cu sites and Brønsted acid sites during Standard-SCR at 150 °C and the subsequent temperature increase

図 6.25 には、中高温域での NO<sub>x</sub> 浄化として 300 °C での NO<sub>x</sub> 浄化及びその後の TPD 試験について計算を行った結果と実験結果の比較を示す。最初の Standard-SCR 条件での NO<sub>x</sub> 浄化中には、Cu 活性点は主に二価状態で存在すると共に NH<sub>3</sub> の被覆率がゼロ付近で反応する状態を計算で表現できていることが分かる。また、中高温域では、Cu 活性点が二価状態で Standard-SCR 反応が進んでいるため、その後の酸素無しでの NO 供給区間においても NO を浄化する挙動を計算で表現できおり、この区間では酸素が存在していないため、NO 還元後に一価に還元された Cu 活性点が再酸化されていないことも分かる。また、この間、Brønsted 酸点の被覆率に変化は無く NO 浄化反応に使われていないことが表現されている。そして、その後の温度保持区間では触媒への NH<sub>3</sub> 供給がなくなり気相の NH<sub>3</sub> 分圧が低下することでの平衡吸着量の低下に伴う NH<sub>3</sub> 脱離が表現され、300 °C からの温度上昇区間では主に Brønsted 酸点から NH<sub>3</sub> が脱離する様子も表現できていることが分かる。

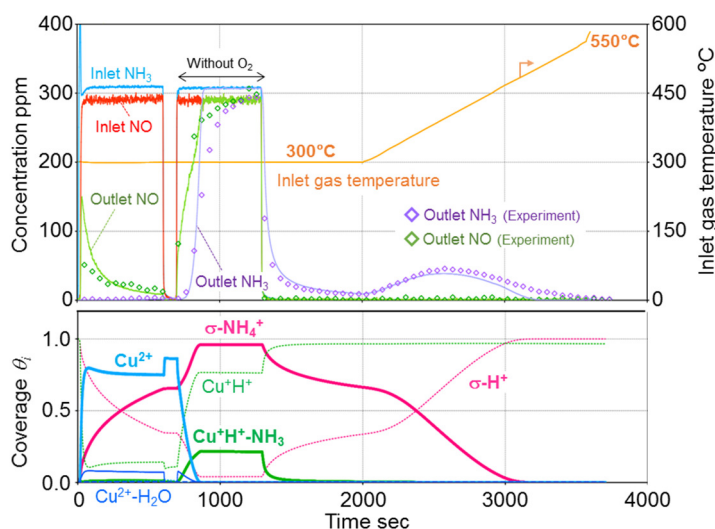


Fig. 6.25 Simulated and experimental profiles showing the changes in the concentration of gas components and states of Cu sites and Brønsted acid sites during Standard-SCR at 300 °C in the presence and absence of O<sub>2</sub> and the subsequent temperature increase

最後に、温度が低温から高温にかけて変動する際のモデルの表現力を検証するため、モデル試験装置にて温度が低温域から高温域にかけて過渡的に変化する条件において反応試験を実施し計算値との比較を行った。試験条件を図 6.26 に示す。試験は、常温 25 °C からスタートし、150 °C ~ 600 °C の間で温度を変化させながら、NH<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub> 比を変化させながら実施した。評価触媒には、Cu-Chabazite 触媒(サンプル D)を用いている。

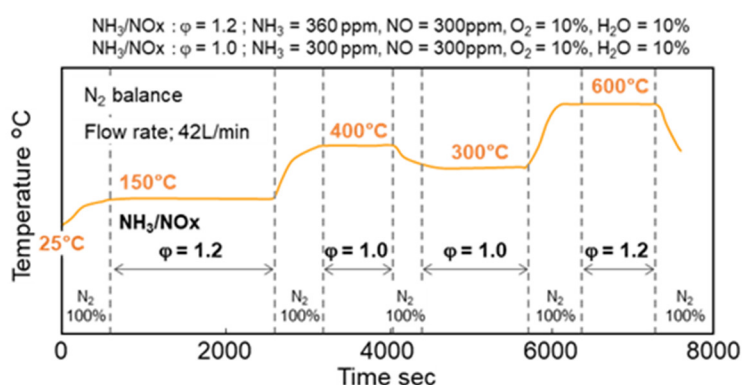


Fig. 6.26 Experimental results from transient tests performed with the synthetic gas bench to verify the model's accuracy.

実験結果と計算結果との比較を、図 6.27 に示す。構築したモデルは NO<sub>x</sub> 浄化挙動及び触媒出口での NH<sub>3</sub> の脱離現象を精度良く表現できていることが分かる。また、図 6.28 は、モデルで見積もった触媒内の活性点の状態を表す。150 °C の低温では、NH<sub>3</sub> は一価の Cu (Cu<sup>+</sup>H<sup>+</sup>) 及び Brønsted 酸点 ( $\sigma$ -H<sup>+</sup>) に吸着し、それぞれ Cu<sup>+</sup>H<sup>+</sup>-NH<sub>3</sub> と  $\sigma$ -NH<sub>4</sub><sup>+</sup> を形成し、これらの被覆率が凡そ

1.0 付近にあることが分かる. 温度が上昇すると, 二価 Cu が増加すると共に, 配位子の無い  $\text{Cu}^{2+}$  が殆どを占める状態を見積もることが出来ていることが分かる. これらの結果から, 本モデルは, 温度条件が低温から高温域にかけて過渡的に変化する条件において,  $\text{NO}_x$  浄化挙動及び  $\text{NH}_3$  脱離挙動を関連させて表現できることが示された.

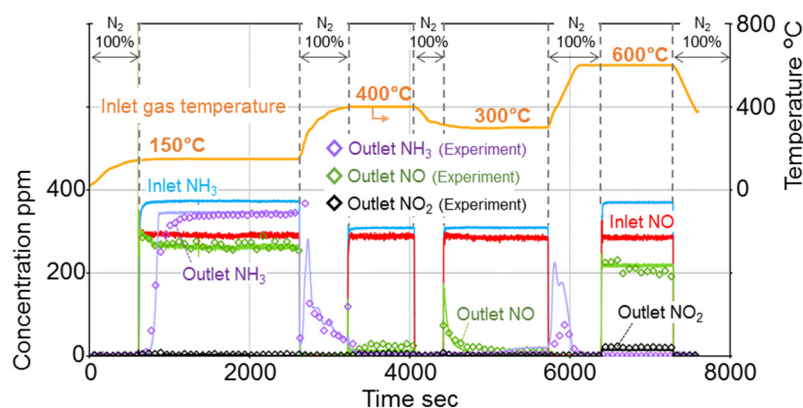


Fig. 6.27 Simulated and experimental profiles showing the changes in the concentration of individual gas components during the transient test.

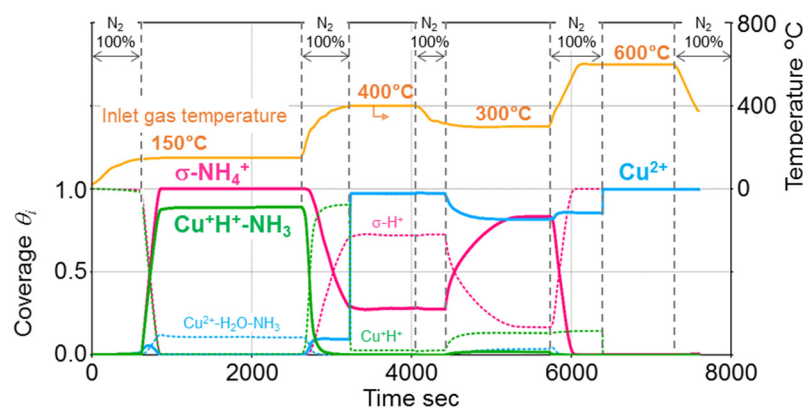


Fig. 6.28 Simulation of  $\text{NH}_3$  coverage at each site during the transient test

以上の結果より, 各活性点への  $\text{NH}_3$  吸着脱離現象, Cu 活性点への水和脱水現象を考慮し, 各温度域における Standard-SCR 条件での Cu 活性点及び Brønsted 酸点上での  $\text{NO}_x$  浄化反応を幅広い温度域で表現できることを示した. このとき使用した Cu 活性点上での NO 還元反応の活性化エネルギーは表 6.16 に示したとおり, 低温域と高温域でそれぞれ 61 kJ/mol 及び 139 kJ/mol であり, Cu-Chabazite 触媒に特有な値で現象を表現できていることから, このような触媒内部の活性点の状態を考慮したモデリングを行うことにより, 材料特性値を用いた合わせこみに頼らないモデル構築の可能性を示した.

#### 6.4 まとめ

本章では、実験解析結果に基づいて Cu-Chabazite 触媒内の活性点の状態を考慮した反応のモデリングを行うと共に、モデルで表現する際の反応速度パラメータを触媒材料に特有な値と比較することでモデルの妥当性について検討し、以下の結論を得た。

- (1) Cu 活性点の酸化状態の違い及び Brønsted 酸点を考慮し、各反応点での詳細な反応機構を考慮した NO<sub>x</sub> 浄化反応モデル及び NH<sub>3</sub> 酸化反応モデルを構築し、低温域及び高温域での NO<sub>x</sub> 浄化反応中の触媒状態をモデルで表現可能なことを示した。
- (2) Cu のレドックスを考慮した反応モデルにより数値的に算出される Cu-Chabazite 触媒の NO<sub>x</sub> 還元反応の速度パラメータの値は、Cu-Chabazite 触媒に特有な値におおよそ一致し、詳細反応によるモデル化の妥当性を確認した。
- (3) Cu-Chabazite 触媒における Cu 活性点における NO<sub>x</sub> 浄化現象を幅広い温度域に渡って表現するには、Cu レドックス反応に加えて、温度域毎に配位状態が変化する H<sub>2</sub>O の水和脱水反応に伴う Cu 活性点の変化を考慮する必要があることをモデル上で示し、幅広い温度帯に渡り適用可能な詳細反応モデルを構築した。

以上の結果より、触媒内の実際の活性点の状態や構造及び種類を考慮した反応のモデル化を行うことで、物性値や理論値を基に設定する反応速度パラメータの利用が可能になり、合わせ込みに頼らないモデル化の可能性を示した。



# Notation

Symbol	Description
$z$	Axial coordinate
$p$	Gas pressure [Pa]
$\mu$	Dynamic viscosity [Pa · s]
$v_g$	Gas velocity in a channel [m/s]
$d_h$	Hydraulic diameter of a channel [m]
$\dot{m}$	Mass flow rate [kg/s]
$\rho_g$	Gas density [kg/m <sup>3</sup> ]
$A_{channel}$	Channel cross section area [m <sup>2</sup> ]
$C_{p,g}$	Specific heat capacity of gas [J/kg K]
$T_g$	Gas temperature [K]
$T_c$	Catalyst temperature [K]
$s_F$	Shape factor for heat conduction [-]
$\varepsilon$	Void fraction of catalyst coat [-]
$H$	Heat transfer coefficient [W/m <sup>2</sup> K]
$y_{g,j}$	Molar fraction of species $j$ in a channel gas
$y_{c,j}$	Molar fraction of species $j$ in a catalyst layer
$k_j$	Mass transfer coefficient of species $j$
$\lambda_c$	Thermal conductivity of solid phase [W/mK]
$H_{conv}$	Convection heat [W/m <sup>3</sup> ]
$H_{rad}$	Heat exchange by radiation [W/m <sup>3</sup> ]
$H_{react}$	Reaction heat release [W/m <sup>3</sup> ]
$\dot{n}_j$	Molecular flux of species $j$ [mol/m <sup>3</sup> s]
$R_j$	Reaction rate of species $j$ [mol/m <sup>3</sup> s]
$c_m$	Molecular density of gas [mol/m <sup>3</sup> ]
$c_{i,j}$	Stoichiometric coefficient of species $j$ in reaction $i$ [-]
$Sh$	Sherwood number [-]
$D_{mol,j}$	Molecular diffusivity of species $j$ [m <sup>2</sup> /s]
$Nu$	Nusselt number [-]
$\lambda_g$	Thermal conductivity [W/mK]
$k_i$	Rate constant of reaction number $i$
$A_i$	Pre-exponential factor of reaction number $i$
$E_i$	Activation energy of reaction number $i$ [J/mol]
$R$	Gas constant
$k_f$	Rate constant of forward reaction
$A_f$	Pre-exponential factor of forward reaction
$E_f$	Activation energy of forward reaction [J/mol]
$k_b$	Rate constant of backward reaction
$A_b$	Pre-exponential factor of backward reaction
$E_b$	Activation energy of backward reaction [J/mol]
$\alpha$	Constant number
$\theta_j$	Coverage of species $j$
$X_j$	Molar concentration of species $j$ [mol/m <sup>2</sup> ]

Symbol	Description
$\Psi_{\text{Cu}}$	Storage capacity of the Cu site [mol/m <sup>2</sup> ]
$\Psi_{\text{B}}$	Storage capacity of the Brønsted acid site [mol/m <sup>2</sup> ]
$r_i$	Reaction rate of reaction number $i$ [mol/m <sup>2</sup> s]

Thermodynamic Properties: 300~1000 K

Species	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_6$	$a_7$
N <sub>2</sub>	0.329×10 <sup>1</sup>	0.140×10 <sup>-2</sup>	-0.396×10 <sup>-5</sup>	0.564×10 <sup>-8</sup>	-0.244×10 <sup>-11</sup>	-0.102×10 <sup>4</sup>	0.395×10 <sup>1</sup>
O <sub>2</sub>	0.321×10 <sup>1</sup>	0.112×10 <sup>-2</sup>	-0.575×10 <sup>-6</sup>	0.131×10 <sup>-8</sup>	-0.876×10 <sup>-12</sup>	-0.100×10 <sup>4</sup>	0.603×10 <sup>1</sup>
H <sub>2</sub> O	0.338×10 <sup>1</sup>	0.347×10 <sup>-2</sup>	-0.635×10 <sup>-5</sup>	0.696×10 <sup>-8</sup>	-0.250×10 <sup>-11</sup>	-0.302×10 <sup>5</sup>	0.259×10 <sup>1</sup>
NO	0.337×10 <sup>1</sup>	0.125×10 <sup>-2</sup>	-0.330×10 <sup>-5</sup>	0.521×10 <sup>-8</sup>	-0.244×10 <sup>-11</sup>	0.981×10 <sup>4</sup>	0.582×10 <sup>1</sup>
NO <sub>2</sub>	0.267×10 <sup>1</sup>	0.783×10 <sup>-2</sup>	-0.806×10 <sup>-5</sup>	0.616×10 <sup>-8</sup>	-0.232×10 <sup>-11</sup>	0.289×10 <sup>4</sup>	0.116×10 <sup>2</sup>
NH <sub>3</sub>	0.220×10 <sup>1</sup>	0.101×10 <sup>-1</sup>	-0.146×10 <sup>-4</sup>	0.144×10 <sup>-7</sup>	-0.532×10 <sup>-11</sup>	-0.652×10 <sup>4</sup>	0.812×10 <sup>1</sup>
Cu <sup>+</sup> H <sup>+</sup>	2.50	-2.91×10 <sup>-7</sup>	2.05×10 <sup>10</sup>	-5.77×10 <sup>-14</sup>	5.58×10 <sup>-18</sup>	2.54×10 <sup>4</sup>	-4.47×10 <sup>-1</sup>
Cu <sup>2+</sup>	0	0	0	0	0	0	1
Cu <sup>2+</sup> -H <sub>2</sub> O	0.338×10 <sup>1</sup>	0.347×10 <sup>-2</sup>	-0.635×10 <sup>-5</sup>	0.696×10 <sup>-8</sup>	-0.250×10 <sup>-11</sup>	-0.302×10 <sup>5</sup>	0.259×10 <sup>1</sup>
Cu <sup>+</sup> H <sup>+</sup> -NH <sub>3</sub>	0.502×10 <sup>1</sup>	-0.117×10 <sup>-1</sup>	0.397×10 <sup>-4</sup>	-0.369×10 <sup>-7</sup>	0.120×10 <sup>-10</sup>	0.763×10 <sup>5</sup>	-0.420×10 <sup>1</sup>
Cu <sup>2+</sup> -NH <sub>3</sub>	0.220×10 <sup>1</sup>	0.101×10 <sup>-1</sup>	-0.146×10 <sup>-4</sup>	0.144×10 <sup>-7</sup>	-0.532×10 <sup>-11</sup>	-0.652×10 <sup>4</sup>	0.812×10 <sup>1</sup>
Cu <sup>2+</sup> -H <sub>2</sub> O-NH <sub>3</sub>	0.220×10 <sup>1</sup>	0.101×10 <sup>-1</sup>	-0.146×10 <sup>-4</sup>	0.144×10 <sup>-7</sup>	-0.532×10 <sup>-11</sup>	-0.652×10 <sup>4</sup>	0.812×10 <sup>1</sup>
σ-H <sup>+</sup>	0	0	0	0	0	0	1
σ-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.220×10 <sup>1</sup>	0.101×10 <sup>-1</sup>	-0.146×10 <sup>-4</sup>	0.144×10 <sup>-7</sup>	-0.532×10 <sup>-11</sup>	-0.652×10 <sup>4</sup>	0.812×10 <sup>1</sup>

## 第7章 結論及び今後の研究の展開

### 7.1 結論

内燃機関は、これまで自動車用の動力源として主要な役割を果たし、人間生活と社会の発展を支えてきた。一方で、地球温暖化問題は先延ばしできない課題であり、自動車からの排出  $\text{CO}_2$  量の低減は確実に進めていかなければならない。現在進められている自動車の電動化は、電力源との組み合わせや使い方により  $\text{CO}_2$  排出量を効果的に低減することができる重要な対策技術である一方、エネルギー問題や使用環境を考慮すると、電動化技術と組み合わせた内燃機関技術の活用も引き続き重要であり、その更なる燃費向上も進めていく必要がある。また、大気環境問題から実路走行における排出ガスのクリーン化も強く求められており、これらは両輪で進化させていくことが必要である。将来的な内燃機関の改良の一つの方向性としてガソリンエンジンも超希薄燃焼による熱効率向上の可能性が研究されていることや、大型車におけるディーゼルエンジンの  $\text{CO}_2$  排出量に関する優位性を考慮すると、リーン  $\text{NO}_x$  浄化技術は将来的にも重要な技術であると考えられる。本研究では、リーン  $\text{NO}_x$  浄化技術として最も有望であり、将来的にも自動車用として重要な役割を果たしていくと考えられる  $\text{NH}_3$ - $\text{NO}_x$  選択還元技術について、今後とも主流になると考えられる Cu ゼオライト系 SCR 触媒を対象に、自動車用後処理システムでの使用条件及び RDE 規制での実路走行を考慮した使用条件における反応現象の解明を行うと共に、それに基づく触媒内の状態及び詳細反応メカニズムを考慮した反応のモデル化について検討を行い、以下の結論を得た。

- (1) RDE 規制における  $\text{NO}_x$  浄化において性能向上が求められる温度域の一つである冷間始動後に相当する 200 °C 未満の低温域での  $\text{NO}_x$  浄化について、現在最も普及する自動車用  $\text{NH}_3$ - $\text{NO}_x$  選択還元技術である Urea-SCR システムでの使われ方を想定し、触媒への吸着  $\text{NH}_3$  による  $\text{NO}_x$  浄化現象について反応解析を行い、吸着  $\text{NH}_3$  の種類による  $\text{NO}_x$  浄化反応性の違いを明らかにした。具体的には、自動車用の Cu ゼオライト触媒を用い、Cu のレドックスを伴う詳細反応メカニズムについてマクロスケールで検証を行うと共に、Cu 活性点での反応とゼオライト構造に起因する Brønsted 酸点では、それぞれ異なるメカニズムで吸着  $\text{NH}_3$  による  $\text{NO}_x$  浄化反応が起こることを明らかにし、これらは共に考慮する必要があることを示した。

NO の還元については, Cu の活性点では NO が直接還元される二価 Cu への吸着  $\text{NH}_3$  ( $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$ ) による反応だけでなく, 一価 Cu への吸着  $\text{NH}_3$  ( $\text{Cu}^+\text{H}^+\text{-NH}_3$ ) も考慮する必要がある. そして,  $\text{Cu}^+\text{H}^+\text{-NH}_3$  は,  $\text{NH}_3$  が吸着したまま酸化されることで NO を還元できる状態に変化するため, NO の還元には  $\text{O}_2$  が必要となり,  $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$  とは異なる反応経路で NO を還元することを明らかにした. また, Brønsted 酸点への吸着  $\text{NH}_3$  ( $\sigma\text{-NH}_4^+$ ) は, 単独では NO と反応することはできないものの, 触媒内の Cu 活性点と  $\text{O}_2$  の存在により NO を還元することが可能となり, Cu の活性点との相互作用により反応が進行する可能性を示し, 1 つの Cu 活性点上で反応が完結する反応とは区別して考慮する必要があることを示した. また,  $\text{NO}_2$  は,  $\text{Cu}^+\text{H}^+\text{-NH}_3$  及び  $\sigma\text{-NH}_4^+$  と反応することで還元され,  $\text{NO}_2\text{-SCR}$  の総括反応の反応量論比 ( $\text{NO}_2\text{:NH}_3 = 1\text{:}1.33$ ) と異なる量論比 ( $\text{NO}_2\text{:NH}_3 = 1\text{:}1$ ) で  $\text{NH}_3$  と反応することを示し,  $\text{NO}_2\text{-SCR}$  の総括総括反応と区別する必要がある, 触媒内での詳細反応を考慮した反応で表現することが必要であることを示した. また, NO 還元の主要な還元種である  $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$  は  $\text{NO}_2$  を  $\text{N}_2$  に還元しないことも示し, 吸着  $\text{NH}_3$  種毎に, 反応可能な  $\text{NO}_x$  種が存在することを実験的に示した.

- (2)  $\text{NO}_x$  浄化の代表的な反応条件である Standard-SCR 条件, Fast-SCR 条件及び  $\text{NO}_2\text{-SCR}$  条件において, 自動車用 SCR 触媒として最も普及する Cu-Chabazite 触媒の  $\text{NO}_x$  浄化反応性を幅広い温度域に渡り解析を行い, 反応条件毎に温度による反応メカニズム及び反応経路の違いを明らかにした. Standard-SCR 条件においては, 低温域での  $\text{NO}_x$  浄化反応中は, Cu の酸化状態は主に一価状態であり,  $\text{Cu}^+\text{H}^+\text{-NH}_3$  を経由して  $\text{NO}_x$  が浄化される. また, Cu の活性点は, 酸化される前に  $\text{NH}_3$  が吸着しており, Cu 活性点の酸化反応が低温での律速段階になると考えられる. 一方で, 高温域での  $\text{NO}_x$  浄化反応中は, Cu は主に二価状態であり,  $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$  を経由して  $\text{NO}_x$  が浄化される. また, Cu の活性点は,  $\text{NH}_3$  が吸着する前に酸化しており,  $\text{NH}_3$  吸着反応が高温での律速段階になっていると考えられる. そして,  $200\text{ }^\circ\text{C}\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$  の温度域は  $\text{NO}_x$  浄化反応中における触媒内の状態が大きく変化する遷移温度域であり, Cu-Chabazite 触媒に特有な反応特性が変化する温度域に一致することを示した. Fast-SCR 反応条件においては, Standard-SCR 条件では存在しなかった  $\text{NO}_2$  の吸着に由来する  $\text{Cu}^{2+}\text{-HNO}_2$  が起点となる反応経路が存在すると共に, 低温域では  $\text{Cu}^+\text{H}^+\text{-NH}_3$  と  $\text{NO}_2$  が直接反応する経路も考慮する必要があることを, 実験による反応解析結果に基づき明らかにした. また, Fast-SCR 条件での  $\text{NO}_x$  浄化中に生成する  $\text{N}_2\text{O}$  の生成を  $\text{NO}_2$  の吸着反応に伴い生成する  $\text{Cu}^{2+}\text{-HNO}_3$  に起因すると考えることで, Fast-SCR 条件における NO と  $\text{NO}_2$  の反応比の 1:1 からのズレを定量的に説明できることを示した. 一方  $300\text{ }^\circ\text{C}$  以上の温度

域になると, Standard-SCR 条件と同様に Cu への吸着  $\text{NH}_3$  の被覆率が低下するため  $\text{Cu}^+\text{H}^+-\text{NH}_3$  と  $\text{NO}_2$  が直接反応する経路では反応しなくなり,  $\text{Cu}^{2+}-\text{HNO}_2$  が起点となる反応経路が  $\text{NO}_x$  浄化に対して支配的となる. 更に高温域においては Fast-SCR 条件の  $\text{NO}_2$  濃度が平衡状態での  $\text{NO}_2$  濃度よりも高くなるために, 触媒内で  $\text{NO}_2$  分解反応が起こると共に  $\text{NH}_3$  酸化活性の高い  $\text{O}_2$  種が生成され  $\text{NH}_3$  の酸化が促進される可能性を実験的に示した.  $\text{NO}_2$ -SCR 反応条件においては, 300 °C~400 °C の中温域では主に Cu 活性点上で  $\text{NO}_2$ -SCR 反応の量論比 ( $\text{NO}_2:\text{NH}_3=1:1.33$ ) で  $\text{NO}_x$  が浄化される一方で, 500 °C 以上の高温域では Brønsted 酸点が  $\text{NO}_2$ -SCR 反応の活性点になり, これらは別の反応として考慮する必要があることを示した.

- (3) 低温域での  $\text{NO}_x$  浄化反応における代表的な副反応である硝酸アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) の生成反応について, Cu-ZSM-5 触媒と H-ZSM-5 触媒, 及び Cu-Chabazite 触媒と H-Chabazite 触媒を用いて触媒内の活性点の違い及び反応条件の違いを考慮した詳細な反応解析を実施し, その生成メカニズムに関する知見を得た. 吸着  $\text{NH}_3$  による  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  の生成には Cu の活性点が関与し, Brønsted 酸点の影響は小さい. また, Cu の価数状態の影響を受け, 二価 Cu への吸着  $\text{NH}_3$  が主に  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  生成に関与することを実験的に示した. 更に, Cu 活性点での  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  の生成は,  $\text{Cu}^{2+}-\text{NH}_3$  を経由する反応経路と  $\text{Cu}^{2+}-\text{HNO}_3$  を経由する反応経路が存在し, これらは区別して考慮する必要があることを示した. 一方で,  $\text{NH}_3$  と  $\text{NO}_2$  を同時に供給する場合には, Cu の存在に関係無く  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  が生成される共に Cu 活性点上での  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  生成反応よりも影響が大きいことを実験的に示し, Cu 活性点及び Brønsted 酸点とも異なる  $\text{HNO}_3$  の生成反応点 (塩基点:  $\gamma$ ) を考慮する必要があることを示した.
- (4) 高温域での主要な副反応であり  $\text{NO}_x$  浄化性能への影響が大きい  $\text{NH}_3$  酸化反応について, Cu-Chabazite 触媒及び H-Chabazite 触媒を用いたモデルガス試験装置でのマクロスケール反応解析を行うと共に,  $\text{NH}_3$  酸化反応中の触媒内の状態について, Cu-Chabazite の粉末触媒を用いて In-situ XAFS+MS 試験, In-situ DRIFTS+MS 試験及び  $\text{O}_2$  を対象に実施した TPD-MS 試験による詳細解析を行い, その反応活性点と反応メカニズムについて明らかにした. Cu-Chabazite 触媒における主な  $\text{NH}_3$  酸化活性点はイオン交換 Cu に起因し, 一般的に  $\text{NH}_3$  酸化活性を示すとされる酸化 Cu 成分の影響は比較的小さいことを実験的に示すと共に  $\text{NO}_x$  浄化反応点として機能するイオン交換 Cu が, 300 °C 以上の温度域で可逆的な構造変化を起こすことで形成される Cu 二量体が主に関与することを In-situ XAFS+MS による解析で明らかにした. また, 温度域毎に特性の異なる Cu 二量体が形成され, これらが Cu-

Chabazite 触媒に特有な現象である  $\text{NH}_3$  酸化の見かけの活性化エネルギーが  $300^\circ\text{C}$  付近を境にして変化する要因になっている可能性を実験的に示した。また、主に  $500^\circ\text{C}$  以上の高温域では副生成物としての  $\text{NO}$  生成影響が大きくなるが、MS を用いた詳細解析から  $300^\circ\text{C}$  付近から  $\text{NO}$  への酸化を経由する i-SCR 機構によって反応が進んでいることを示すと共に、Brønsted 酸点では直接  $\text{NH}_3$  は酸化されない無いが、In-situ DRIFTS+MS による解析により、主に  $500^\circ\text{C}$  以上の温度域にて  $\text{NH}_3$  酸化により生成する副生成物の  $\text{NO}$  還元に関与していることを実験的に示した。これらの結果から、 $500^\circ\text{C}$  以上の高温まで考慮する場合には、 $\text{NH}_3$  酸化反応においても、Cu の活性点と Brønsted 酸点の影響を考慮する必要がある。

- (5) 本研究における実験による反応解析結果に基づいて触媒内の実際の活性点の状態や構造及び種類を考慮した反応のモデル化を行うことで、物性値や理論値を基に設定する反応速度パラメータの利用が可能になり、合わせ込みに頼らないモデル化の可能性について実証した。具体的には、Cu 活性点の酸化状態の違い及び Brønsted 酸点を考慮し、各反応点での詳細な反応機構を考慮した  $\text{NO}_x$  浄化反応モデル及び  $\text{NH}_3$  酸化反応モデルを構築し、低温域及び高温域での  $\text{NO}_x$  浄化反応中の触媒状態をモデルで表現可能なことを示した。また、 $\text{NH}_3$  吸着脱離現象を分子の脱離現象から理論的に導かれる値で設定することで、構築モデルにより数値的に算出される Cu-Chabazite 触媒の  $\text{NO}_x$  還元反応の速度パラメータの値が、Cu-Chabazite 材料に特有な値と一致することを示し、詳細反応によるモデル化の妥当性を示した。更に、温度域毎に配位状態が変化する  $\text{H}_2\text{O}$  の水和脱水反応に伴う Cu 活性点の変化を考慮することで、材料に特有な  $\text{NO}$  還元速度パラメータを用い Cu-Chabazite 触媒における Standard-SCR 反応条件における  $\text{NO}_x$  浄化現象を幅広い温度域に渡って表現することが可能であることを示した。

以上、本研究において得られた Cu ゼオライト系 SCR 触媒における  $\text{NO}_x$  浄化現象及び副反応現象のメカニズムに関する知見、及び触媒内活性点の種類と状態の違いを考慮した詳細反応メカニズムに基づく反応のモデリングに関する知見は、RDE 規制を想定した反応条件における現象の理解及び、触媒材料の基本特性に基づく汎用性の高い反応モデルや触媒状態の変化に対応できるモデルの構築に貢献する有益なものであると考えられる。最後に、各章における結論の要約を図 7.1 に示す。

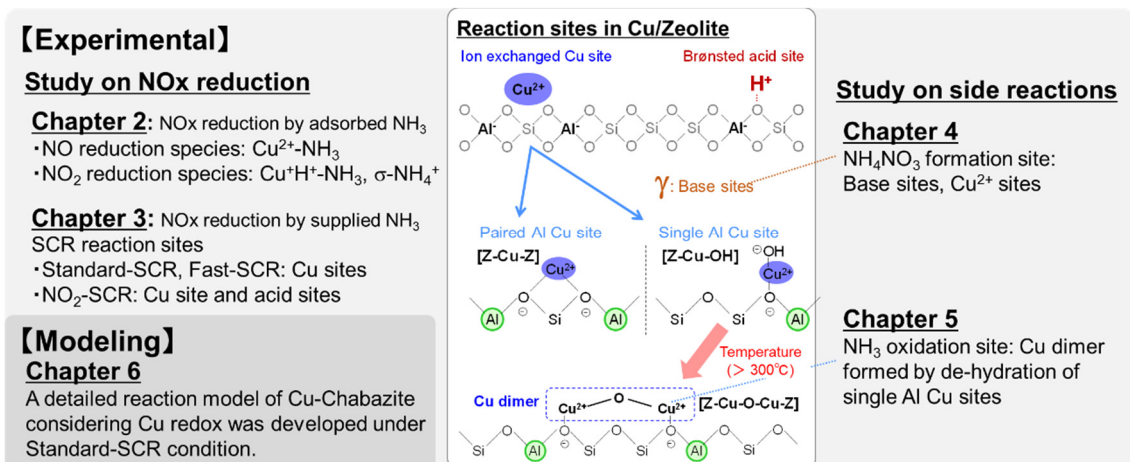


Fig. 7.1 Summary of conclusions in each chapter

## 7.2 今後の研究の展開

本研究での検討を通して、Cu ゼオライト系  $\text{NH}_3$ - $\text{NO}_x$  選択還元触媒における  $\text{NO}_x$  浄化反応に関して、副反応の影響を含め、自動車での使用条件を考慮した反応ガス条件及び温度範囲にて、 $\text{NO}$  と  $\text{NO}_2$  の反応性の違い及び Cu 活性点と Brønsted 酸点での反応メカニズムの違いを一定程度明らかにすることが出来たと考えられる。また、Cu のレドックス及び Brønsted 酸点上での反応を考慮する詳細反応メカニズムを考慮した Cu-Chabazite 触媒の  $\text{NO}_x$  浄化反応のモデリングを行い、触媒材料に特有な反応速度パラメータで現象を表現できることを示し、合わせこみに頼らない反応のモデリングの可能性を実証することもできた。一方で、各反応の解析及びモデリング検討に関しては、十分に解明仕切れていない部分も残っており、検討範囲を広げて更に検証及び解明をしていく必要がある。そこで、本研究で取り組んだ触媒内部の反応現象解明とモデリングの観点で、更に検討が必要な内容について以下にまとめる。

### (1) 詳細反応モデル構築に向けた SCR 触媒内部反応現象の解析

本研究の第 2 章及び第 3 章における  $\text{NO}_x$  浄化反応のメカニズム解析及び温度影響解明については、今回の検討において、低温及び高温での Cu 活性点の酸化状態及び  $\text{NH}_3$  吸着状態の違い及び Brønsted 酸点の関与をある程度検証することができたが、第 6 章で実施したモデル化のアプローチのように最終的に全ての反応を触媒内部構造に基づいてモデリングしていくためには、Brønsted 酸点上の反応、Cu 活性点上での反応をそれぞれ共に、もう一段詳細に現象解明する必要がある。特に、 $\text{NO}_2$ -SCR の浄化反応メカニズムについては、素反応まで分解して現象を説明できていない部分が残存している。Brønsted 酸点は  $\text{NO}_2$  の浄化反応点として機能し、 $\text{NO}_2$  が関与する条件において考慮する必要がある一方で、温度域毎に  $\text{NH}_3$  との反応量論比が変化することを明らかにしたが、その詳細機構は未解明である。具体的には、低温域にて  $\text{NO}_2$  と  $\text{NH}_3$  が量論比 1:1 で反応する際の反応メカニズム及び、高温域における  $\text{NO}_2$  由来の  $\text{HNO}_3$  及び  $\text{N}_2\text{O}$  と  $\text{NH}_3$  との反応は、現状、総括反応として表現されるに止まる。低温域におけるゼオライト内での  $\text{NO}_2$  浄化反応機構については、Cu を含まないゼオライトを用いて解析した触媒内部の  $\text{NO}$  酸化現象に関する研究でゼオライトのみでも生成される  $\text{NO}$  活性種の存在について言及している報告が存在する<sup>(155)(156)</sup>と共に、このような活性種が作用して Brønsted 酸点上での  $\text{NO}_2$  浄化反応が起こる可能性があると指摘している報告例<sup>(123)</sup>もあるが推定の域を出ておらず検証が必要である。また、吸着  $\text{NH}_3$  による  $\text{NO}_x$  浄化反応での Brønsted 酸点と Cu の活性点の相互作用については、本研究では 2 つの反応点が関与するデュアルサイト反応として現象を解釈及び表現したが、Cu ゼオライト



触媒内での Cu 活性点と Brønsted 酸点の位置関係によっては、各反応点への吸着種同士の反応として進まない場合もあると考えられる。相互作用のメカニズムについては、触媒内部での吸着種のスピルオーバー現象や Cu 活性点自身が内部で動くことにより反応が可能となるメカニズムも考えられ、これらの現象の可能性を含め検証をしていくことが必要である。Cu の活性点上での NO<sub>x</sub> 浄化反応については、温度域により酸化状態が変化することを明らかにし、酸化状態の異なる Cu 上への吸着 NH<sub>3</sub> の反応性の違いについてある程度現象を表現或いは説明できる解析結果を得ることができた。一方で、Cu-Chabazite 触媒内に存在する Cu イオンは骨格内でバランスする Al の数及びイオン交換部位の違いや温度域による配位子の違いで特性や構造が変化することが明らかになりつつある。本研究でも、第 5 章にて解析した NH<sub>3</sub> 酸化反応への Cu 二量体の関与や第 6 章でその効果のモデル化を検討したイオン交換 Cu の水和脱水反応による特性変化影響等については検討を行い、ある程度知見を得ることができたが、NO<sub>2</sub> が関与する Fast-SCR 条件や第 4 章で解析した NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> の生成反応等を含めた NO<sub>x</sub> 浄化反応全体を考慮すると、解析は十分とは言えない。一方で、このような触媒内部でのイオン交換 Cu の位置による特性の違いについては、現在も X 線や IR による解析及び密度汎関数理論 (DFT) による活性点近傍の詳細計算による検討を行いながら詳細な現象解析が行われている段階であり<sup>(154)</sup>、これらの情報を整理しながら自動車用触媒での現象理解に活用すると共に、適宜、必要な項目をモデルに反映していくことが重要であると考えられる。

過渡的な条件における反応現象としては、本研究においては温度変動に対する影響について主に現象解析を行い、温度により変化する吸着種の被覆率を正確に表現することで温度変動に対する反応性の違いをモデルで精度良く表現できることを示した。一方で、化学種の吸着脱離現象を支配する因子としては、温度に加えて吸着物質の雰囲気濃度が与える影響についても検討する必要がある。実際の使用条件を考慮すると、温度一定条件においても雰囲気濃度変化により触媒内吸着種の状態が変化し反応性が変化することが考えられ、過渡的な雰囲気濃度変化に対する現象をより正確にモデルで考慮するには雰囲気変動に対する触媒内部での吸着種の被覆率影響を解明していく必要があると考えられる。

## (2) 詳細反応モデルの構築に向けた研究要素と課題

Cu ゼオライト系  $\text{NH}_3\text{-NO}_x$  選択還元触媒の詳細反応モデルの構築にあたり、本研究では Cu 活性点のレドックス状態の違い及び水和脱水反応による Cu 活性点状態の可逆変化を考慮すると共に、反応を素反応で表現することで材料に特有な速度パラメータで Standard-SCR 条件での  $\text{NO}_x$  浄化現象を表現できることを示した。また、その際に還元剤となる  $\text{NH}_3$  の吸着脱離現象を正確に表現することが重要であることを示した。そのため、将来的に速度パラメータの合わせこみに頼らないモデルを構築するためには、モデルの複雑さとの背反関係を考慮しながら実際の触媒内の活性点構造をモデルに組み込んでいくと共に触媒内に生成する吸着種の正確な表現が必要になると考えられる。本研究での現象解析結果及び、SCR 反応に関する近年の研究成果<sup>(147)(154)</sup>を考慮すると、Cu 活性点は  $\text{NO}_x$  浄化反応と共に副反応の活性点にもなることが示され、活性点状態が可逆的に変化することで条件により異なる反応の活性点にもなることが明らかになった。具体的には、Cu 活性点には 1 つの骨格 Al とバランスした Single Al サイト及び 2 つの骨格 Al とバランスした Paired Al サイトが存在するが、Single Al サイトは高温になると Cu 二量体を形成し  $\text{NH}_3$  を酸化する反応点になる一方、Paired Al サイトは高温域においても  $\text{NO}_x$  還元の反応点として機能し続けることが明らかになりつつある。そのため、副反応を含め触媒材料に特有な反応速度パラメータで現象を表現できるようにするには、この効果をモデルに組み込んでいくことが必要であると考えられる。表 7.1 及び表 7.2 に、本論文における検討を元に明確化した Paired Al サイトと Single Al サイト上での  $\text{NO}_x$  浄化反応及び副反応を表現した反応スキームをそれぞれ示す。これらの内、本論文では表 7.1 に示した Paired Al サイトを対象に Cu 活性点をモデル化しているため、表 7.2 に示した Single Al サイトについては、Cu 活性点との関連を考慮した  $\text{NH}_3$  酸化反応モデルの改良を含めて、将来的にモデルに反映していくことが必要である。また、本論文においては Standard-SCR 条件におけるモデリングを対象としたため、触媒内の吸着現象としては  $\text{NH}_3$  の吸着脱離反応のみを考慮したが、Fast-SCR 条件や  $\text{NO}_2\text{-SCR}$  条件における反応をモデル化するには、 $\text{NO}_2$  の吸着現象を考慮することが必要であり、表 7.1 及び表 7.2 における Cu 活性点上での硝酸種 ( $\text{Cu}^{2+}\text{-HNO}_3$ ,  $\text{Cu}^{2+}\text{-OH-HNO}_3$ ) 及び亜硝酸種 ( $\text{Cu}^{2+}\text{-HNO}_2$ ,  $\text{Cu}^{2+}\text{-OH-HNO}_2$ ) の関わる反応のモデル化と速度パラメータの同定が必要となる。硝酸種、亜硝酸種の生成反応は、これらの吸着種間の平衡反応を伴い進行するため、触媒入口と出口の反応ガスの計測のみでは、各反応の速度パラメータを直接的に求めることが困難である。また、高温域での Cu 二量体 ( $\text{Cu}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Cu}^{2+}$ ) による  $\text{NH}_3$  酸化反応においてもその量を反応ガスの挙動から見積もることが困難であるため、これらの化学種が関係する反応の速度パラメータの同定には、理論的なアプローチや DFT

等の計算化学による検討が必要であり、その検証には赤外線や X 線を用いた触媒内部の状態の同時観察を行う In-situ 計測での検証が必要になると考えられる。また、Cu ゼオライト SCR 触媒においては、表 7.3, 表 7.4 に示す Brønsted 酸点での反応及び塩基点:  $\gamma$ での反応の同定が必要になるが、特に  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  の生成速度については触媒入口出口でのガス成分の濃度計測のみでは、速度パラメータの同定をすることができないため、同様に触媒内部での  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  生成についての赤外線を用いた解析等が必要になると考えられる。

Table 7.1 Summary of reactions on paired Al Cu sites

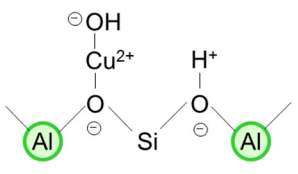
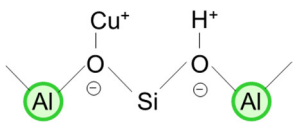
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p><b>Divalent</b></p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>Hydrate/ dehydrate</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><b>Monovalent</b></p> </div> </div>		
Reaction	Reaction formula	No.
NH <sub>3</sub> adsorption/desorption	$\text{Cu}^+\text{H}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}^+\text{H}^+-\text{NH}_3$	R1
	$\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}-\text{NH}_3$	R2
	$\text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$	R3
Cu sites hydration/dehydration	$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$	R4
Cu sites oxidation < 200 °C	$4\text{Cu}^+\text{H}^+-\text{NH}_3 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$	R5
Cu sites oxidation > 300 °C	$4\text{Cu}^+\text{H}^+ + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	R6
NO reduction < 200 °C	$\text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^+\text{H}^+$	R7
NO reduction > 300 °C	$\text{Cu}^{2+}-\text{NH}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^+\text{H}^+$	R8
HNO <sub>2</sub> formation	$\text{Cu}^+\text{H}^+ + \text{NO}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+}-\text{HNO}_2$	R9
HNO <sub>3</sub> formation	$\text{Cu}^+\text{H}^+ + \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+}-\text{HNO}_3$	R10
Equilibrium reaction between HNO <sub>3</sub> and HNO <sub>2</sub>	$\text{Cu}^{2+}-\text{HNO}_2 + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}-\text{HNO}_3 + \text{NO}$	R11
HNO <sub>3</sub> decomposition	$4\text{Cu}^{2+}-\text{HNO}_3 \rightarrow 4\text{Cu}^{2+} + 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	R12
NO <sub>2</sub> reduction	$\text{Cu}^+\text{H}^+-\text{NH}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	R13
HNO <sub>2</sub> reduction	$\text{Cu}^{2+}-\text{HNO}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	R14
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (s) formation	$\text{Cu}^{2+}-\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{NH}_4\text{NO}_3 (\text{s})$	R15
	$2(\text{Cu}^{2+}-\text{NH}_3) + 2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_4\text{NO}_3 (\text{s})$	R16
HNO <sub>3</sub> reduction by NH <sub>3</sub>	$3\text{Cu}^{2+}-\text{HNO}_3 + 5\text{NH}_3 \rightarrow 4\text{N}_2 + 9\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cu}^{2+}$	R17

Table 7.2 Summary of reactions on single Al Cu sites

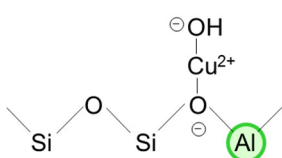
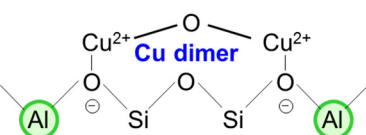
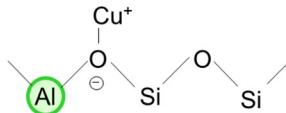
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p><b>Divalent</b></p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>Hydrate/dehydrate</p>  <p><b>Cu dimer</b></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><b>Monovalent</b></p> </div> </div>		
Reaction	Reaction formula	No.
NH <sub>3</sub> adsorption/desorption	$\text{Cu}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}^+-\text{NH}_3$	R18
	$\text{Cu}^{2+}-\text{OH}^- + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}-\text{OH}^--\text{NH}_3$	R19
Cu sites oxidation	$4\text{Cu}^+ + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Cu}^{2+}-\text{OH}^-$	R20
NO reduction	$\text{Cu}^{2+}-\text{OH}^--\text{NH}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^+$	R21
Cu sites hydration/dehydration	$2\text{Cu}^{2+}-\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+} (\text{m}) + \text{H}_2\text{O}$	R22
Cu dimer decomposition	$2\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+} (\text{m}) \rightarrow 4\text{Cu}^+ + \text{O}_2$	R23
Formation of Cu dimer (High temperature)	$4\text{Cu}^+ + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+} (\text{h})$	R24
NH <sub>3</sub> oxidation to NO (Middle temperature)	$2\text{NH}_3 + 5\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+} (\text{m}) \rightarrow 2\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O} + 10\text{Cu}^+$	R25
NH <sub>3</sub> oxidation to NO (High temperature)	$2\text{NH}_3 + 5\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+} (\text{h}) \rightarrow 2\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O} + 10\text{Cu}^+$	R26
HNO <sub>2</sub> formation	$\text{Cu}^+ + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}^{2+}-\text{OH}^--\text{HNO}_2$	R27
Equilibrium reaction between HNO <sub>3</sub> and HNO <sub>2</sub>	$\text{Cu}^{2+}-\text{OH}^--\text{HNO}_2 + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}-\text{OH}^--\text{HNO}_3 + \text{NO}$	R28
HNO <sub>3</sub> decomposition	$4\text{Cu}^{2+}-\text{OH}^--\text{HNO}_3 \rightarrow 4\text{Cu}^{2+}-\text{OH}^- + 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	R29
NO <sub>2</sub> reduction	$\text{Cu}^+-\text{NH}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}^{2+}-\text{OH}^- + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	R30
HNO <sub>2</sub> reduction	$\text{Cu}^{2+}-\text{OH}^--\text{HNO}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu}^{2+}-\text{OH}^- + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	R31
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (s) formation	$\text{Cu}^{2+}-\text{OH}^--\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu}^{2+}-\text{OH}^- + \text{NH}_4\text{NO}_3 (\text{s})$	R32
	$2(\text{Cu}^{2+}-\text{OH}^--\text{NH}_3) + 2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Cu}^{2+}-\text{OH}^- + \text{NH}_4\text{NO}_3 (\text{s})$	R33

Table 7.3 Summary of reactions on Brønsted acid sites

Reaction	Reaction formula	No.
NH <sub>3</sub> adsorption/desorption	$\sigma\text{-H}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \sigma\text{-NH}_4^+$	R34
NO <sub>2</sub> reduction < 200 °C	$4\text{NO}_2 + 4\sigma\text{-NH}_4^+ \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\sigma\text{-H}^+$	R35
NO <sub>2</sub> -SCR > 300 °C	$6\text{NO}_2 + 8\sigma\text{-NH}_4^+ \rightarrow 7\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O} + 8\sigma\text{-H}^+$	R36

Table 7.4 Summary of reactions on base sites and  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  decomposition

Reaction	Reaction formula	No.
HNO <sub>2</sub> and HNO <sub>3</sub> formation	$2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\gamma \rightarrow \gamma\text{-HNO}_2 + \gamma\text{-HNO}_3$	R37
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (s) formation	$\gamma\text{-HNO}_3 + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \gamma + \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$	R38
HNO <sub>2</sub> reduction	$\gamma\text{-HNO}_2 + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \gamma + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	R39
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (s) decomposition	$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	R40

最後に、以上をまとめた Cu ゼオライト系  $\text{NH}_3\text{-NO}_x$  選択還元触媒における反応の全体図を図 7.2 に示す。

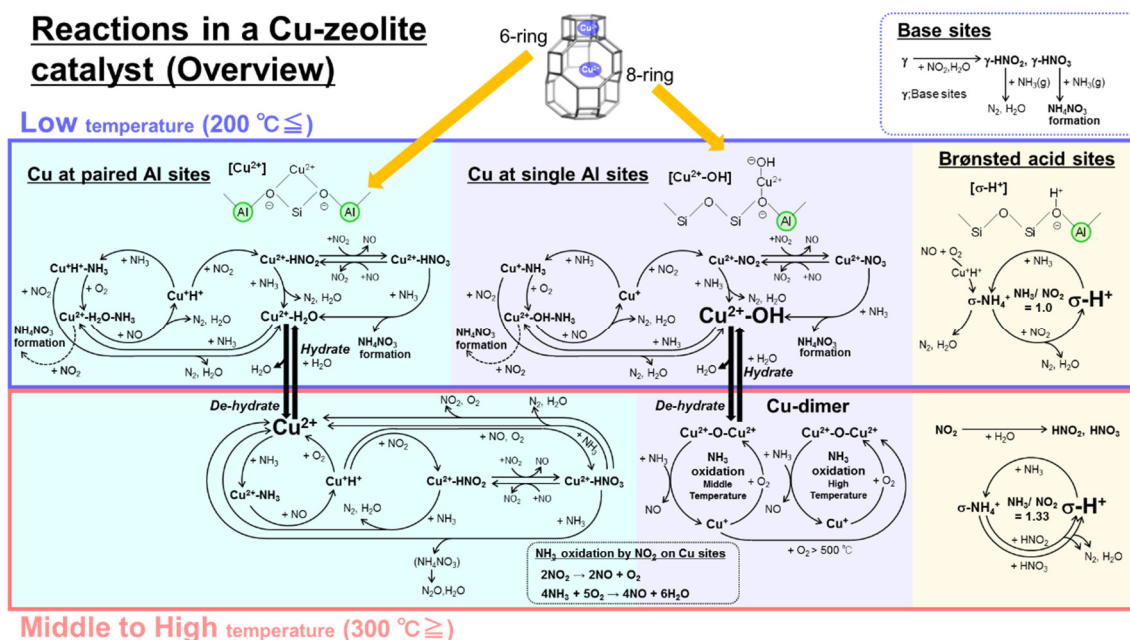


Fig. 7.2 Summary of  $\text{NH}_3$ - $\text{NO}_x$  reaction and side reactions at low and high temperature on each active site existing in a Cu/Zelite catalyst

## (3) 実用モデルへの応用に向けた研究要素と課題

自動車用触媒は、様々な温度条件及び流量条件にて使用されるため、反応モデルだけでは無く物質輸送モデルとの一体化、及び反応速度に与える物質輸送影響を考慮することが必要である。自動車用の NO<sub>x</sub> 還元触媒は、これまでストレートフロー基材に触媒成分を塗布する触媒が主に使用されてきたが、近年、システムのコンパクト化や冷間始動での暖機性向上を狙いフィルタと NO<sub>x</sub> 浄化触媒を一体化する触媒が開発され、SCR 触媒をフィルタ基材に塗布した SCR/DPF 触媒や TWC をフィルタ基材に塗布した GPF 触媒が実用化されている。ストレートフロー触媒における物質輸送は、チャンネルガス相から触媒コート層への境界膜拡散及び触媒コート層内部での拡散が反応活性点への主な物質輸送メカニズムとなるが、フィルタ触媒においてはフィルタ壁内流れによる対流影響が加わり輸送メカニズムが変化する。また、フィルタ内捕集物質 (Soot, Ash 等) による見かけの反応速度への影響も大きい。実際に、SCR/DPF 触媒においては、Soot 堆積により見かけの反応速度が大きく変化することが実験的に確認されており<sup>(157)</sup>、フィルタ触媒における NO<sub>x</sub> 浄化速度を正確に表現するには、フィルタ触媒での物質輸送影響を考慮した反応のモデル化は必須であると考えられる。また、Cu ゼオライト触媒には、アルミナ等の金属酸化物担体を用いる触媒よりも小さい細孔 (ゼオライト細孔) が触媒粒子に存在し、粒子内部への拡散は結晶内拡散による影響を受けることが示されている<sup>(158)</sup>。RDE を想定した幅広い条件での触媒の使用を想定すると、触媒粒子の表面と内部が関与する反応を表現することが必要になる可能性があり、反応条件や反応の種類毎にゼオライト結晶内拡散の影響について影響度を解析すると共に、影響の大きい反応についてはその効果をモデルに組み込んでいくことが必要になると考えられる。更に、触媒使用条件として冷間始動直後における現象を含めてモデルで表現するためには、100 °C 未満の温度域における現象解明が必要であると考えられる。

以上のように、SCR 触媒における NO<sub>x</sub> 浄化現象は触媒内部の複雑な現象を伴い、その解明とモデル化には更なる現象の解明と理解が必要である。今後は、自動車からの排出ガス浄化における触媒反応現象解明とモデリングに関する研究を継続すると共に、本研究を通して培った技術を軸に、自動車による地球温暖化及び大気環境問題の解決に対して貢献できる研究開発を推進していきたい。

## 参考文献

- (1) JAMA 一般社団法人日本自動車工業会 ホームページ, クルマと世界  
<http://www.jama.or.jp/world/index.html> 2019 年 10 月検索
- (2) デロイト トーマツ コンサルティング “モビリティ革命 2030” 日経 BP 2016
- (3) Al Gore “An Inconvenient Sequel: Truth to Power” Rodale Books 2017
- (4) 経済産業省 自動車課調査報告書 2016 年 3 月
- (5) 風間 智英 “EV シフト -100 年に一度の大転換-” 東洋経済新報社 2018
- (6) Michael E. Mann et al. “Proxy-based reconstructions of hemispheric and global surface temperature variations over the past two millennia” 13252-13257 PNAS September 9, 2008 vol. 105 no. 36
- (7) 御園生 誠 “現代の科学環境学 -環境の理解と改善のために-” 裳華房 2017
- (8) The Copernicus Climate Change Service homepage, Surface temperature  
<https://climate.copernicus.eu/surface-temperature> 2019 年 10 月検索
- (9) The Fifth Assessment Report (AR5) of the United Nations Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) 2014
- (10) World Meteorological Organization “The Global Climate in 2015-2019” 2019
- (11) Statistics Development of Global Carbon Dioxide Emissions and Concentration in Atmosphere, <https://www.volker-quaschnig.de/index.php> 2019 年 10 月検索
- (12) Philip S. Ringrose, “Principles of sustainability and physics as a basis for the low-carbon energy transition” Petroleum Geoscience Vol. 23 2017 287-297
- (13) 資源エネルギー庁 ホームページ, 「パリ協定」のもとで進む, 世界の温室効果ガス削減の取り組み [https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteikyo/pariskyotei\\_sintyoku1.html](https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteikyo/pariskyotei_sintyoku1.html) 2019 年 10 月検索
- (14) International Energy Agency (IEA) “CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion” 2017
- (15) 国土交通省 経済産業省 資料 EV/PHV 普及の現状について
- (16) 資源エネルギー庁 ホームページ, 電気自動車(EV)だけじゃない? xEV で自動車の新時代を考える <https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteikyo/xev.html> 2019 年 10 月検索

- (17) International Council on Clean Transportation (ICCT) homepage, Passenger vehicle fuel economy <https://theicct.org/chart-library-passenger-vehicle-fuel-economy>
- (18) 電気事業連合会 ホームページ, 主要国の電力事情 <https://www.fepc.or.jp/enterprise/jigyoku/shuyoukokku/index.html> 2019 年 10 月検索
- (19) ADAC Press homepage, E-Autos: Top CO<sub>2</sub>-Bilanz in der Kompaktklasse <https://presse.adac.de/meldungen/adac-ev/technik/e-autos-top-co2-bilanz-in-der-kompaktklasse.html>
- (20) 富士通総研 ホームページ, 中国の排出量取引導入と EV 普及による CO<sub>2</sub> 削減 <https://www.fujitsu.com/jp/group/fri/report/newsletter/2018/no18-004.html> 2019 年 10 月検索
- (21) IEA, ETP (Energy Technology Perspectives) 2017
- (22) 田端 道彦 “エンジン燃焼を支える要素技術 Key Components Technologies Contribute to Engine Combustion” 日本燃焼学会誌 第 52 巻 161 号(2010 年)171-180
- (23) 大聖 泰弘 “自動車用エンジンの高効率化の可能性 Future Potential of Improving Automotive Engine Efficiency” 日本燃焼学会誌 第 53 巻 163 号(2011 年)37-41
- (24) 飯島 晃良 “基礎から学ぶ高効率エンジンの理論と実際” グランプリ出版 2018
- (25) 杉本 千早ほか “電磁式自在バルブ機構を用いたガソリンエンジンの研究” JSAE Symposium No.17-04, 2004, pp.1-6
- (26) 山根 健 “BMW のフル可変動弁システム VALVETRONIC” Engine Technology, 2003, Vol.5(1), pp.8-13
- (27) 畑村 耕一 “熱効率改善に関する可変動弁系技術の現状と将来” 日本燃焼学会誌 第 52 巻 161 号(2010 年)181-188
- (28) 直噴ガソリンエンジンの開発 Toyota technical review / , 2000, Vol.50(2), pp.14-21
- (29) 生駒 卓也ほか “新筒内直噴システム搭載の V6 3.5L エンジンの開発(第 2 報)” 自動車技術会論文集 Vol.38, No5, 2007
- (30) 橋本 晋ほか “噴流活用ガソリン直噴エンジンの開発” 自動車技術会論文集 Vol.44, No1, 2013
- (31) 中村 聡志ほか “新型 2.0L 直列 4 気筒ガソリン直噴過給エンジンの燃焼システム開発” 自動車技術会論文集 Vol.48, No2, 2017



- (32) 和田 裕介ほか “新型 1.5L 直列 4 気筒ガソリン直噴過給ダウンサイジングエンジン” 自動車技術会 2015 年春季大会学術講演会講演予稿集, 20156003, No.1-15A, p.11-16
- (33) 工藤 雅仁ほか “新型直列 4 気筒 1.2L 過給直噴ガソリンエンジン” 自動車技術会学論文集 Vol.47, No.2, 2016
- (34) PwC Japan ホームページ, 自動車の将来動向:EV が今後の主流になりうるのか 第 5 章  
<https://www.pwc.com/jp/ja/knowledge/thoughtleadership/automotive-insight/vol7.html>  
 2019 年 10 月検索
- (35) 伊藤 昇平 “コモンレールシステム” エンジンテクノロジー 1(4), pp.46-48, 2001
- (36) 田中 泰ほか “ディーゼルエンジン用 1800bar コモンレールシステムの開発” 自動車技術 58(4), pp.19-24, 2004
- (37) 神谷 憲太郎ほか “多段噴射による大型ディーゼルエンジンの排出ガス低減” 自動車技術会論文集 Vol.38(2), pp.161-166, 2007
- (38) 真鍋 啓輔ほか “新型 2.8L 直列 4 気筒ディーゼルエンジン(ESTEC GD)の開発” 自動車技術 Vol.70(9), pp.69-75, 2016
- (39) John E. Dec “Advanced compression-ignition engines—understanding the in-cylinder processes” Proceedings of the Combustion Institute 32 (2009) pp.2727-2742
- (40) Rolf D. Reitz “High Efficiency Fuel Reactivity Controlled Compression Ignition (RCCI) Combustion” DEER Conference, September 28, 2010
- (41) Rolf D. Reitz “Reciprocating Internal Combustion Engines” 2012 Princeton-CEFRS Summer Program on Combustion
- (42) 戦略的イノベーション創造プログラム(SIP) 革新的燃焼技術 成果集 2019
- (43) トヨタ自動車 75 年史 ホームページ, 第 2 部 第 2 章 第 3 節 排出ガス規制への対応  
[https://www.toyota.co.jp/jpn/company/history/75years/text/entering\\_the\\_automotive\\_business/chapter2/section3/item1.html](https://www.toyota.co.jp/jpn/company/history/75years/text/entering_the_automotive_business/chapter2/section3/item1.html)
- (44) Delphi “Worldwide Emissions Standards Passenger Cars Light Duty” 2018/2019
- (45) United Nations “Worldwide harmonized Light vehicles Test Procedure” 2014
- (46) European Automobile Manufacturers’ Association (ACEA) homepage, Real Driving Emissions Test 2019 年 10 月検索  
<https://www.acea.be/industry-topics/tag/category/real-driving-emissions-test>

- (47) ENGINE REVIEW SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS OF JAPAN Vol. 7 No. 5 2017  
特集:Real Driving Emission(RDE)
- (48) 国土交通省 ホームページ, 新車に対する排出ガス規制について  
[http://www.mlit.go.jp/jidosha/jidosha\\_tk10\\_000002.html](http://www.mlit.go.jp/jidosha/jidosha_tk10_000002.html) 2019 年 10 月検索
- (49) 佐伯 理郎 “自動車排出ガス規制の動向”日本舶用機関学会誌 第 26 巻 第 9 号
- (50) United states Environmental Protection Agency homepage, Emission Standards Reference  
Guide 2019 年 10 月検索  
<https://www.epa.gov/emission-standards-reference-guide/all-epa-emission-standards>
- (51) California Air Resource Board homepage, Low-Emission Vehicle Program  
<https://ww2.arb.ca.gov/our-work/programs/low-emission-vehicle-program>
- (52) European Commission homepage, Emissions in the automotive sector  
[https://ec.europa.eu/growth/sectors/automotive/environment-protection/emissions\\_en](https://ec.europa.eu/growth/sectors/automotive/environment-protection/emissions_en)
- (53) AVL “Emission Regulation Trends” AVL India Seminar May 2018
- (54) Continental “Worldwide Emission Standards and Related Regulations” 2019
- (55) CATALER ホームページ, 自動車用触媒製品 <https://www.cataler.co.jp/product/car.php>  
2019 年 10 月検索
- (56) 高見 明秀 “自動車排出ガス浄化用触媒の現状と今後の動向” 日本燃焼学会誌 第 52  
巻 161 号(2010 年)198-205
- (57) Yoshitaka Ito et al. “Next Generation of Ceramic Wall Flow Gasoline Particulate Filter with  
Integrated Three Way Catalyst” SAE Technical Paper 2015-01-1073
- (58) Satoru Inoda et al. “Development of New Coating Technology Optimized for Each Function  
of Coated GPF” SAE Technical Paper 2017-01-0929
- (59) Yasuo Ikeda et al. “Development of NOx Storage-Reduction Three-way Catalyst for D-4  
Engines” SAE Technical Paper 1999-01-1279
- (60) Ichiro Hachisuka et al. “Improvement of NOx storage-reduction catalyst” JSAE Autumn  
Conference Technical Paper 1999-08-0571
- (61) 松本 雅至ほか “ディーゼル酸化触媒の諸元が HC 由来白煙の排出挙動に及ぼす影響”  
JARI Research Journal 20160703
- (62) Tatsuji Mizuno et al. “Development of a New DPNR Catalyst” SAE Technical Paper  
2004-01-0578

- (63) Juji Suzuki et al. “Development of catalysts for diesel particulate NO<sub>x</sub> reduction” Topics in Catalysis Vol. 28, Nos. 1-4, April 2004
- (64) K. Yoshida et al. “A study of the NO<sub>x</sub> reduction mechanism for improving the performance of Di-Air”, Session2, 2012 MinNO<sub>x</sub> Proceedings
- (65) Yuki Bisaiji et al. “Development of Di-Air – A New Diesel deNO<sub>x</sub> System by Adsorbed Intermediate Reductants” JSAE 20119272, SAE 2011-01-2089
- (66) 日野自動車株式会社 “尿素を必要としない中小型ディーゼル車用 NO<sub>x</sub>, PM 後処理システム” 第11回新機械振興賞受賞者業績概要
- (67) Kiminobu Hirata et al. “Development of Urea-SCR System for Heavy-Duty Commercial Vehicles” SAE Technical Paper 2005-01-1860
- (68) Ray Conway et al. “NO<sub>x</sub> and PM Reduction Using Combined SCR and DPF Technology in Heavy Duty Diesel Applications” SAE Technical Paper 2005-01-3548
- (69) W. Addy Majewski “Urea Dosing and Injection Systems”
- (70) 山本 崇ほか “新型 2.8 L 直列 4 気筒ディーゼルエンジン(ESTEC GD)の開発” 自動車技術会 2015 年春季大会学術講演会(2015), Paper No. 20155295
- (71) Hiroyuki Kojima et al. “Next Generation All in One Close-Coupled Urea-SCR System” SAE Technical Paper 2015-01-0994
- (72) Tatsuyuki Kuki et al. “High Porosity DPF Design for Integrated SCR Functions” SAE Technical Paper 2012-01-0843
- (73) Kazutake Ogyu et al. “Development of High Porosity SiC-DPF Which is Compatible with High Robustness and Catalyst Coating Capability for SCR Coated DPF Application” SAE Technical Paper 2013-01-0840
- (74) Audi homepage, Emissions controls  
<https://www.audi-technology-portal.de/de/antrieb/tdi-motoren/abgasreinigung>  
 2019 年 10 月検索
- (75) Tue Johannessen et al. “Ammonia Storage and Delivery Systems for Automotive NO<sub>x</sub> Aftertreatment” SAE Technical Paper 2008-01-1027
- (76) Cory S. Hendrickson et al. “Selective Catalytic Reduction Control with Multiple Injectors” SAE Technical Paper 2017-01-0943

- (77) Volkswagen homepage, Innovative twin dosing reduces NOx emissions by approx. 80 percent  
<https://www.volkswagen-newsroom.com/en/press-releases/innovative-twin-dosing-reduce-s-nox-emissions-by-approx-80-percent-5281>, 2019 年 10 月検索
- (78) Bin Guan et.al “Review of state of the art technologies of selective catalytic reduction of NOx from diesel engine exhaust” *Applied Thermal Engineering* 66 (2014) pp.395-414
- (79) 笠岡 成光ほか “アンモニアによる低温還元脱硝に対する高活性酸化バナジウム系触媒の開発” *環境技術*, Vol.8, No.7, 1979
- (80) M.A.L. Vargas et al. “An IR study of thermally stable  $V_2O_5$ - $WO_3$ - $TiO_2$  SCR catalysts modified with silica and rare-earths (Ce, Tb, Er)” *Appl.Catal. B: Environ.* 75, 2007, 303-311
- (81) J.W. Choung et al. “Effect of promoters including tungsten and barium on the thermal stability of  $V_2O_5$ /sulfated  $TiO_2$  catalyst for NO reduction by  $NH_3$ ” *Catal. Today* 111, 2006, 242-247
- (82) T. Maunula et al. “Design of Durable Vanadium-SCR Catalyst System for Heavy-duty Diesel Applications” *SAE Technical Paper* 2013-26-0049
- (83) 岩本 正和ほか “銅ゼオライト触媒による一酸化窒素の除去” *日本化学会誌* 1991,(5), pp574-583
- (84) 原 伸宜ほか “ゼオライト 基礎と応用” 講談社サイエンティフィック 1975
- (85) 小野 嘉夫ほか “ゼオライトの科学と工学” 講談社サイエンティフィック 2000
- (86) Ai-Zeng Ma, W.Grünert “Selective catalytic reduction of NO by ammonia over Fe-ZSM-5 catalysts” *Chem.Commun.* 1999 71.
- (87) G.Centi, C.Nigro, S.Perathoner, G.Stella “Role of the support and of adsorbed species on the behavior of Cu-based catalysts for NO conversion” *Catal. Today* 17 (1993) 159.
- (88) M.Richter et al. “Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia over Egg-Shell MnOx/NaY Composite Catalysts” *J.Catal.* 206 (2002) 98.
- (89) E.Ito et al. “Selective reduction of NOx with ammonia over cerium-exchanged mordenite” *Appl. Catal. B: Environ.* 4 (1994) 95.
- (90) International Zeolite Association homepage, <http://www.iza-online.org/>, 2019 年 10 月検索
- (91) Oliver Kröcher et al. “Combination of  $V_2O_5$ / $WO_3$ - $TiO_2$ , Fe-ZSM5, and Cu-ZSM5 Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia” *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, pp8588-8593

- (92) Mario Castagnola et al. “Engine Performance of Cu- and Fe-Based SCR Emission Control Systems for Heavy Duty Diesel Applications” SAE Technical Paper 2011-01-1329
- (93) Masaoki Iwasaki “Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> by Ammonia: Fe/zeolite Catalyst Development and Reaction Analysis” R&D Review of Toyota CRDL, Vol.42 No.1 (2011) pp21-32
- (94) R. Q. Long “Catalytic Performance of Fe-ZSM-5 Catalysts for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia” Journal of Catalysis 188 pp332-339 1999
- (95) 檜木 祐介ほか “自動車排ガス浄化用高機能 Fe 骨格置換ベータゼオライトの合成と評価” TOSOH Research & Technology Review Vol.61 2017
- (96) G. Cavataio et al. “Laboratory Testing of Urea-SCR Formulations to Meet Tier 2 Bin 5 Emissions” SAE Technical Paper 2007-01-1575
- (97) Qing Ye et al. “Activity, propene poisoning resistance and hydrothermal stability of copper exchanged chabazite-like zeolite catalysts for SCR of NO with ammonia in comparison to Cu/ZSM-5” Applied Catalysis A: General 427- 428 (2012) pp.24-34
- (98) Ja Hun Kwak et al. “Excellent activity and selectivity of Cu-SSZ-13 in the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>” Journal of Catalysis 275 (2010) pp.187-190
- (99) Masaru Ogura et al. “A Collective Case Screening of the Zeolites made in Japan for High Performance NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub>” Bull. Chem. Soc. Jpn. 2018, 91, 355-361
- (100) 佐野 庸治 “ゼオライト水熱転換法による高耐久性ゼオライトの合成および NH<sub>3</sub>-SCR 触媒への応用” TOSOH Research & Technology Review Vol.62(2018)
- (101) Inomata, M., Miyamoto, A. and Murakami, Y. “Mechanism of the reaction of NO and NH<sub>3</sub> on vanadium oxide catalyst in the presence of oxygen under dilute gas conditions” J. Catal., 62 (1980) 140.
- (102) Nan-Yu Topsøe, “Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia Elucidated by in Situ On-Line Fourier Transform Infrared Spectroscopy” SCIENCE VOL. 265 26 AUGUST 1994
- (103) D. Klukowski, et al. “On the mechanism of the SCR reaction on Fe/HBEA zeolite” Applied Catalysis B: Environmental 93 (2009) 185-193
- (104) R. Q. Long and R. T. Yang, “Reaction Mechanism of Selective Catalytic Reduction of NO with NH<sub>3</sub> over Fe-ZSM-5 Catalyst” Journal of Catalysis 207, 224-231 (2002)

- (105) Ton V. W. Janssens, et al. “A Consistent Reaction Scheme for the Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with Ammonia” *ACS Catal.* 2015, 5, 2832-2845
- (106) Tobias Günter, et al. “Structural snapshots of the SCR reaction mechanism on Cu-SSZ-13” *Chem. Commun.*, 2015, 51, 9227
- (107) Feng Gao, et al. “Current Understanding of Cu-Exchanged Chabazite Molecular Sieves for Use as Commercial Diesel Engine DeNO<sub>x</sub> Catalysts” *Top Catal* (2013) 56:1441-1459
- (108) Luca Lietti, et al. “Dynamics of the SCR-DeNO<sub>x</sub> Reaction by the Transient-Response Method” *AIChE Journal* October 1997 Vol.43, No.10 2559-2570
- (109) Isabella Nova, et al. “Transient response method applied to the kinetic analysis of the DeNO<sub>x</sub>-SCR reaction” *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 1229-1237
- (110) Louise Olsson, et al. “A kinetic model for ammonia selective catalytic reduction over Cu-ZSM-5” *Applied Catalysis B: Environmental* 81 (2008) 203-217
- (111) Hanna Sjövall, et al. “A Kinetic Model for the Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over an Fe-zeolite Catalyst” *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, 49, 39-52
- (112) Massimo Colombo, et al. “NO/NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O-NH<sub>3</sub> SCR reactions over a commercial Fe-zeolite catalyst for diesel exhaust aftertreatment: Intrinsic kinetics and monolith converter modelling” *Applied Catalysis B: Environmental* 111-112 (2012) 106-118
- (113) Louise Olsson, et al. “A multi-site kinetic model for NH<sub>3</sub>-SCR over Cu/SSZ-13” *Applied Catalysis B: Environmental* 174-175 (2015) 212-224
- (114) Antonio Grossale, Isabella Nova, Enrico Tronconi, Daniel Chatterjee, Michel Weibel “The chemistry of the NO/NO<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> “fast” SCR reaction over Fe-ZSM5 investigated by transient reaction analysis” *Journal of Catalysis* 256 (2008) 312-322
- (115) 山内 崇ほか, “尿素 SCR触媒解析技術(第2報) -触媒詳細反応シミュレーション-” *自動車技術会論文集* Vol.44, No.1, January 2013
- (116) Enrico Tronconi, et al. “Modelling of an SCR catalytic converter for diesel exhaust aftertreatment: Dynamic effects at low temperature” *Catalysis Today* 105 (2005) 529-536
- (117) Hanna Sjövall, et al. “Detailed kinetic modeling of NH<sub>3</sub> SCR over Cu-ZSM-5” *Applied Catalysis B: Environmental* 92 (2009) 138-153
- (118) 片田直伸, 丹羽幹 “アンモニアの昇温脱離を利用するゼオライトの酸性質測定” *Zeolite News Letters* 21(2): 45-52 (2004)

- (119) Feng Gao, et al. "Selective Catalytic Reduction over Cu/SSZ-13: Linking Homo- and Heterogeneous Catalysis" *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 4935-4942
- (120) Christopher Paolucci, et al. "Dynamic multinuclear sites formed by mobilized copper ions in NO<sub>x</sub> selective catalytic reduction" *Science* 357, 898-903 (2017)
- (121) Meijun Li, et al. "Low activation energy pathway for the catalyzed reduction of nitrogen oxides to N<sub>2</sub> by ammonia" *Catalysis Letters* Vol. 98, Nos. 1, October 2004
- (122) Cristian Ciardelli, et al. "Reactivity of NO/NO<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> SCR system for diesel exhaust aftertreatment: Identification of the reaction network as a function of temperature and NO<sub>2</sub> feed content" *Applied Catalysis B: Environmental* 70 (2007) 80-90
- (123) M. Bendrich, et al. "Unified mechanistic model for Standard SCR, Fast SCR, and NO<sub>2</sub> SCR over a copper chabazite catalyst" *Applied Catalysis B: Environmental* 222 (2018) 76-87
- (124) C. Tyrsted, et al. "Nitrate-nitrite equilibrium in the reaction of NO with a Cu-CHA catalyst for NH<sub>3</sub>-SCR" *Catal. Sci. Technol.*, 2016, 6, 8314
- (125) Feng Gao, et al. "Structure-activity relationships in NH<sub>3</sub>-SCR over Cu-SSZ-13 as probed by reaction kinetics and EPR studies" *Journal of Catalysis* 300 (2013) 20-29
- (126) Feng Gao, et al. "Understanding ammonia selective catalytic reduction kinetics over Cu/SSZ-13 from motion of the Cu ions" *Journal of Catalysis* 319 (2014) 1-14
- (127) Antonio Grossale, et al. "Role of Nitrate Species in the "NO<sub>2</sub>-SCR" Mechanism over a Commercial Fe-zeolite Catalyst for SCR Mobile Applications" *Catal Lett* 2009,130,525-531
- (128) Michael A. Smith, et al. "NO<sub>2</sub> reaction pathways with NH<sub>3</sub> on an Fe-zeolite SCR catalyst" *Proceedings of the ASME 2011 International Combustion Engine Division Fall Technical Conference*
- (129) Di Wang, et al. "In Situ-DRIFTS Study of Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> over Cu-Exchanged SAPO-34" *ACS Catal.* 2013, 3, 871-881
- (130) Grossale, A.; Nova, I.; Tronconi, E.; Chatterjee, D.; Weibel, "The chemistry of the NO/NO<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> "fast" SCR reaction over Fe-ZSM5 investigated by transient reaction analysis" *M. J.Catal.* 2008, 256, 312.
- (131) Irene Malpartida, et al. "The NO/NO<sub>x</sub> ratio effect on the NH<sub>3</sub>-SCR efficiency of a commercial automotive Fe-zeolite catalyst studied by operando IR-MS" *Appl. Catal., B* 2012, 113, 52.

- (132) Nathan Ottinger, et al. "Impact of Hydrothermal Aging on the Formation and Decomposition of Ammonium Nitrate on a Cu/zeolite SCR Catalyst" SAE Journal Article 2017-01-0946
- (133) Jinyong Luo, et al. "The Impact of Ammonium Nitrate Species on Low Temperature NOx Conversion Over Cu/CHA SCR Catalyst" SAE Journal Article 2017-01-0953
- (134) 田川博章 "硝酸塩の熱分解" 横浜国大環境研紀要 14: 41-57 (1987)
- (135) Magdalena Jabłońska, et al. "Selective catalytic oxidation (SCO) of ammonia into nitrogen and water vapour over hydrotalcite originated mixed metal oxides - a short review" CHEMIK 2013, 67, 8, 701-710
- (136) Magdalena Jabłońska, Regina Palkovits, "Copper based catalysts for the selective ammonia oxidation into nitrogen and water vapour -Recent trends and open challenges-" Applied Catalysis B: Environmental 181 (2016) 332-351
- (137) Zawadzki J "The mechanism of ammonia oxidation and certain analogous reactions" (1950) Disc Faraday Soc 8:140
- (138) Josè Manuel GallardoAmores et al. "An FT-IR study of ammonia adsorption and oxidation over anatase-supported metal oxides" (1997) Appl Catal B 13 45-58
- (139) L.I.Darvell et al. "An investigation of alumina-supported catalysts for the selective catalytic oxidation of ammonia in biomass gasification" Catalysis Today 2003, 81, 681-692
- (140) Satoshi Hinokuma et al. "Copper Oxides Supported on Aluminum Oxide Borates for Catalytic Ammonia Combustion" J. Phys. Chem. C 2016, 120, 24734-24742
- (141) Lucjan Chmielarz et al. "Selective Catalytic Oxidation (SCO) of Ammonia to Nitrogen over Hydrotalcite Originated Mg-Cu-Fe Mixed Metal Oxides" Catal Lett 2011, 141, 1345-1354
- (142) Bahar Ipek et al. "Formation of  $[\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$  and  $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$  toward C-H Bond Activation in Cu-SSZ-13 and Cu-SSZ-39" ACS Catal. 2017, 7, 4291-4303
- (143) Masahiro Kunisu et al. "The Study of Dynamic Behavior of Cu Ion in Cu/Zeolites via in Situ XAFS and ESR" 2019 JSAE Annual Congress (spring) 20195146
- (144) Peter N.R. Vennestrom et al. "Influence of lattice stability on hydrothermal deactivation of Cu-ZSM-5 and Cu-IM-5 zeolites for selective catalytic reduction of NOx by  $\text{NH}_3$ " Journal of Catalysis 309 (2014) 477-490
- (145) Filippo Giordanino et al. "Interaction of  $\text{NH}_3$  with Cu-SSZ-13 Catalyst: A Complementary FTIR, XANES, and XES Study" J. Phys. Chem. Lett. 2014, 5, 9, 1552-1559



- (146) A. Zecchina et al. “Vibrational Spectroscopy of  $\text{NH}_4^+$  Ions in Zeolitic Materials: An IR Study”  
J. Phys. Chem. B 1997, 101, 10128-10135
- (147) Hui Li, et al. “Consequences of exchange-site heterogeneity and dynamics on the  
UV-visible spectrum of Cu-exchanged SSZ-13” Chem. Sci., 2019, 10, 2373
- (148) JANAF Thermochemical Tables, 3rd Edition, 1986
- (149) NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th Edition, 1998
- (150) McBride, Bonnie J. et al. “Coefficients for calculating thermodynamic and transport  
properties of individual species” October 01, 1993
- (151) Massimo Colombo, Grigorios Koltsakis, Isabella Nova, Enrico Tronconi., “Modelling the  
ammonia adsorption-desorption process over an Fe-zeolite catalyst for SCR automotive  
applications” Catalysis Today Volume 188, Issue 1, 1 July 2012, Pages 42-52
- (152) 岩澤康裕他, “ベーシック表面化学” 化学同人 2010
- (153) P.A. Redhead, “Thermal Desorption of Gases” VACUUM 1962
- (154) Feng Gao, Charles H. F. Peden, “Recent Progress in Atomic-Level Understanding of  
Cu/SSZ-13 Selective Catalytic Reduction Catalysts” Catalysts 2018, 8, 140
- (155) K. Hadjiivanov, J. Saussey, J.L. Freysz, J.C. Lavalley “FT-IR study of  $\text{NO}+\text{O}_2$  coadsorption  
on H-ZSM-5: reassignment of the  $2133\text{ cm}^{-1}$  band to  $\text{NO}^+$  species” Catal. Lett. 52 (1998)  
103-108
- (156) J.A. Loiland, R.F. Lobo “Oxidation of zeolite acid sites in  $\text{NO}/\text{O}_2$  mixtures and the catalytic  
properties of the new site in NO oxidation” J. Catal. 325 (2015) 68-78
- (157) Yoshihisa Tsukamoto, Shun Utaki, Wencong Zhang, Takao Fukuma, Jin Kusaka, “Effects of  
soot deposition on  $\text{NO}_x$  purification reaction and mass transfer in a SCR/DPF Catalyst” SAE  
Technical Paper 2018-01-1707, September 2018
- (158) Ken Sahara, Yoshihisa Tsukamoto, Akihisa Ishimaru, Takao Fukuma, Jin Kusaka, “Analysis  
of  $\text{NH}_3$  diffusion phenomena in a selective catalytic reduction coated diesel particulate filter  
catalyst using a simple one dimensional core model” JSAE20199299/SAE2019-01-2236,  
August 2019

## 謝 辞

社会人博士課程学生として多くの方々からのご支援及びご協力を戴き、博士論文を完成することができました。ここに深く謝意を表します。

早稲田大学大学院創造理工学研究科総合機械工学専攻 草鹿 仁教授には、指導教員として、反応性流体力学、熱力学の理論及び数値計算手法について懇切丁寧な御指導を賜ると共に、本研究の遂行にあたり物理・化学現象の理解及びモデル化について多くの的確なご助言を戴きました。また、日本国内だけではなく、多くの国際学会に参加する機会を与えてくださり、研究者としての見聞を広め成長する機会を戴きました。深く感謝の意を表します。同専攻 滝沢 研二教授には、本論文の審査において、論文の内容を深くご理解いただいた上で、客観的な立場から多くの学術のご助言を戴きました。心より感謝申し上げます。早稲田大学 大聖 泰弘名誉教授には、学会発表の際及び本論文の審査において暖かい激励を賜ると共に長年に渡る広く深い自動車研究のご経験から多くのご助言を戴き発表内容に深みを与えてくださりました。厚く御礼申し上げます。また、早稲田大学大学院創造理工学研究科総合機械工学専攻 福間 隆雄客員教授には、本論文の副査として企業エンジニアの視点から多くの有益なご指摘を戴くと共に、会社の上司として社会人博士課程への入学と本研究の実施の機会を与えて戴きましたことに、心より感謝申し上げます。研究者として会社の枠組みを超えた産学連携研究活動に参加できる機会は大変貴重であり、学と産を繋ぐ企業エンジニアとしての新しい成長の機会となりました。

本研究は、自動車用内燃機関技術研究組合(AICE)及び経済産業省「次世代自動車等の開発加速化に係るシミュレーション基盤構築事業費補助金」からご支援を受けて実施した研究事業の成果を集約したものであり、関係各位に深く感謝の意を表します。私が AICE 研究活動に参加した初年度における SCR 研究のワーキングリーダーを務められた元いすゞ自動車株式会社で、現在、一般財団法人環境優良車普及機構 常務理事 今井 武人氏及び2年目以降のワーキングリーダーを務められているいすゞ自動車株式会社 夏目 浩司氏には、他の拠点との連携研究において多大なるご支援をいただきました。深く感謝いたします。また、AICE 研究活動において連携して研究を実施してきた茨城大学の田中 光太郎教授、茨城大学の社会人博士課程に入学し研究活動に参加された株式会社本田技術研究所 大矢 直樹氏とは、連携研究を通し様々な議論をさせていただき現象の理解を深めることができました。ありがとうございました。北海道大学 清水 健一教授、柴田 元准教授、中坂 佑太准教授には、化学と機械を連携した研究を進

めるにあたり、学術的議論と共に多くのご知見及び研究成果をご紹介いただくことで、触媒内部での現象をより深く理解することができ、詳細反応に基づくモデル化を進めることができました。深く感謝いたします。また、株式会社東レリサーチセンター 国須 正洋氏には、招聘研究員として早稲田大学での研究活動を支えていただくと共に、特に本論文における第 5 章の詳細解析において多大なるご協力をいただきました。心より感謝いたします。

本論文は、これまで触媒研究に取り組まれた早稲田大学 草鹿研究室の卒業・修了生及び在校生各位の協力無くしては完成させることはできませんでした。特に、同じ研究班で共に学んだ修了生の卯滝 舜氏、佐原 賢氏、上入佐 慶太氏、卒業生の張 文聡氏、石丸 彰久氏には、日々の研究活動を通じて協力し合うことで、AICE 活動における早稲田大学での SCR 研究を様々な面で支えていただきました。また、本年度、同じ研究班で共に学んだ修士 1 年生 小川 賢也氏、上山 陸人氏、学部 4 年生 関 圭一朗氏には、様々な面で私の最終学年における研究活動を支えていただきました。さらに社会人博士課程学生として同期に入学した辻本 大輔氏からはデータ解析やシミュレーションツールに関する多くの知見をご教示いただきましたことに御礼申し上げます。また、この 3 年間の研究活動で共に過ごした草鹿研究室の諸氏には、研究室生活における色々な場面でご協力いただきました。深く感謝いたします。エンジン実験及び各種実験装置の改良にあたって多大なるご支援を戴いた草鹿研究室 リサーチ・エンジニア 石井 泉氏、古賀 守氏にも改めて感謝申し上げます。

トヨタ自動車株式会社 エンジン技術領域領域長 杉山雅則常務理事(当時)、パワートレイン先行制御開発部 川瀬 弘幸部長(当時)、大谷 元希主査(当時)、西岡 寛真 GM(当時)には、社会人博士課程学生として研究並びに論文執筆に取り組む機会を快く与えてくださいましたことを深く感謝し、厚く御礼申し上げます。また、在学中の私の活動に対してご理解ご支援いただきましたパワートレイン先行制御開発部 尾関 竜哉部長(当時)、第 1 パワートレイン先行開発部 北島 圭部長、パワートレイン先行統括部 中田 浩一部长、AICE 活動における SCR 研究において企業委員として私の活動を支えて戴きました大橋 伸基主幹、竹島 伸一氏はじめ全ての関係者の皆様のご支援・ご協力に対し、心より感謝いたします。

最後に、論文執筆にあたり、暖かく支えてくれた家族に感謝の意を表します。

塚本 佳久

2020 年 2 月

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名 塚本 佳久 印

(2019 年 12 月 現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
投稿論文 (査読付き)	<p>【SCR, SCR-DPF】</p> <p>○Yoshihisa Tsukamoto, Shun Utaki, Wencong Zhang, Takao Fukuma, Jin Kusaka, “Effects of soot deposition on NO<sub>x</sub> purification reaction and mass transfer in a SCR/DPF Catalyst” SAE Technical Paper 2018-01-1707, September 2018</p> <p>○塚本 佳久, 卯滝 舜, 福間 隆雄, 草鹿 仁, “Cu のレドックスを考慮した NH<sub>3</sub>-SCR 反応メカニズムに基づく Cu-SCR 触媒の反応性解析とモデリング” 自動車技術会論文集 Vol. 49, No. 6, p1211~p1216, 2018 年 11 月</p> <p>Ken Sahara, Yoshihisa Tsukamoto, Akihisa Ishimaru, Takao Fukuma, Jin Kusaka, “Analysis of NH<sub>3</sub> diffusion phenomena in a selective catalytic reduction coated diesel particulate filter catalyst using a simple one dimensional core model” JSAE Paper Number: 20199299/SAE Technical Paper 2019-01-2236, December 2019</p> <p>○Yoshihisa Tsukamoto, Takao Fukuma, Jin Kusaka, “Analysis and modeling of NO<sub>x</sub> reduction based on the reactivity of Cu active sites and Brønsted acid sites in a Cu-chabazite SCR catalyst” SAE Technical Paper 2019-24-0150, September 2019</p> <p>○塚本 佳久, 国須 正洋, 福間 隆雄, 草鹿 仁, “Cu 活性点及び Brønsted 酸点上の反応を考慮した Cu-chabazite SCR 触媒の高温域での反応性解析とモデリング” 自動車技術会論文集 Vol. 50, No. 6, p1673~p1678, 2019 年 11 月</p>

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
学 会 口 頭 発表・講演	<p>【SCR, SCR-DPF】</p> <p>卯滝 舜, 塚本 佳久, “NH<sub>3</sub> 選択還元型触媒をコートした Diesel Particulate Filter の内部輸送現象の研究” 日本機械学会 中国四国支部第 56 期総会・講演会 2018 年 3 月</p> <p>○塚本 佳久, 卯滝 舜, 福間 隆雄, 草鹿 仁, “Cu のレドックスを考慮した NH<sub>3</sub>-SCR 反応メカニズムに基づく Cu-SCR 触媒の反応性解析とモデリング” 2018 年自動車技術会春季大会 2018 年 5 月</p> <p>○Yoshihisa Tsukamoto, Shun Utaki, Wencong Zhang, Takao Fukuma, Jin Kusaka, “Effects of soot deposition on NO<sub>x</sub> purification reaction and mass transfer in a SCR/DPF Catalyst” SAE Powertrains, Fuels &amp; Lubricants Meeting, September 2018</p> <p>○塚本佳久, “ゼオライト系 SCR 触媒の数値シミュレーションモデルの構築” 自動車技術会 第 5 回排気触媒システム部門公開委員会 2019 年 3 月</p> <p>Ken Sahara, Yoshihisa Tsukamoto, Akihisa Ishimaru, Takao Fukuma, Jin Kusaka, “Analysis of NH<sub>3</sub> diffusion phenomena in a selective catalytic reduction coated diesel particulate filter catalyst using a simple one dimensional core model” JSAE/SAE Powertrains, Fuels &amp; Lubricants Meeting, August 2019</p> <p>○Yoshihisa Tsukamoto, Takao Fukuma, Jin Kusaka, “Analysis and modeling of NO<sub>x</sub> reduction based on the reactivity of Cu active sites and Brønsted acid sites in a Cu-chabazite SCR catalyst” SAE 14th International Conference on Engines &amp; Vehicles, September 2019</p> <p>○塚本 佳久, 国須 正洋, 福間 隆雄, 草鹿 仁, “Cu 活性点及び Brønsted 酸点上の反応を考慮した Cu-chabazite SCR 触媒の高温域での反応性解析とモデリング” 2019 年自動車技術会秋季大会 2019 年 10 月</p>